

# Röntgenographische Untersuchungen an $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ und $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$

Karlheinz Petzel

---

1974

---



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

Röntgenographische Untersuchungen

an  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  und  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Fakultät Chemie und Pharmazie

der

Ludwig - Maximilians - Universität

München

vorgelegt

von

Karlheinz Petzel

aus

Troppau

München

1974



Tag der Einreichung: 12. 5. 1974

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Armin Weiß

2. Berichterstatter: Priv.Do. Dr. K.J. Range

Tag der mündlichen Prüfung: 31. 7. 1974

Meinen Eltern  
in Dankbarkeit gewidmet



Des Lebens ungemischte Freude ward  
keinem Irdischen zuteil.

Friedrich Schiller



Diese Arbeit wurde von Mai 1971 bis April 1974 im Institut für anorganische Chemie angefertigt.

Herrn Prof. Dr. A. Weiß danke ich für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit.

Herrn Privatdozent Dr. K.-J. Range möchte ich für seine ausgezeichnete Einführung in die theoretischen Grundlagen der Röntgenstrukturanalyse und deren praktische Anwendungen, sowie für sein großes Interesse an dieser Arbeit und für viele wertvolle Diskussionen besonders herzlich danken.

Dem Leibniz - Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München schulde ich Dank für die Bereitstellung von Rechenzeit an der Rechenanlage TR - 440.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich zu Dank für die Gewährung eines Forschungsstipendiums und für die Bereitstellung von Sachmitteln verpflichtet.



# Inhaltsverzeichnis

|                                                                                                                            | <u>Seite</u> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <u>Inhaltsübersicht</u> .....                                                                                              | 1            |
| 1. <u>Einleitung und Problemstellung</u> .....                                                                             | 3            |
| 2. <u>Strukturermittlung von <math>\text{Ag}_8\text{GeTe}_6</math></u> .....                                               | 8            |
| 2.1. Darstellung und Charakterisierung .....                                                                               | 8            |
| 2.1.1. Bestimmung der Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle .....                                               | 9            |
| 2.1.2. Ermittlung der Raumgruppe .....                                                                                     | 13           |
| 2.2. Strukturermittlung aufgrund von Pulverdaten .                                                                         | 21           |
| 2.3. Fortführung der Strukturermittlung auf der Grundlage von Weissenberg-Einkristalldaten .                               | 34           |
| 2.4. Auswertung von Pulverguinieraufnahmen .....                                                                           | 54           |
| 2.5. Fortführung der Strukturermittlung an Hand von Einkristalldaten, die mit der Präzessionsmethode gewonnen wurden ..... | 59           |
| 2.5.1. Lösung des Problems mit Hilfe der Buergerischen Präzessionsmethode .....                                            | 59           |
| 2.5.2. Ergebnisse der Justierung von Einkristallen mit Hilfe der Präzessionsmethode .....                                  | 62           |
| 2.6. Ergebnisse der Strukturermittlung mit Reflexintensitäten des automatischen Einkristalldiffraktometers .....           | 70           |
| 2.6.1. Beschreibung des automatischen Einkristalldiffraktometers .....                                                     | 70           |
| 2.6.1.1. Aufbau des automatischen Einkristalldiffraktometers .....                                                         | 70           |
| 2.6.1.2. Kristalljustierung .....                                                                                          | 71           |
| 2.6.1.3. Messung der Intensitäten ....                                                                                     | 72           |
| 2.6.1.4. Auswertung der Meßdaten .....                                                                                     | 73           |
| 2.6.2. Überlegungen zur Vermessung des Kristalls am automatischen Einkristalldiffraktometer .....                          | 73           |
| 2.6.3. Durchführung der Messung und Aufarbeitung der Daten .....                                                           | 77           |
| 2.6.4. Strukturermittlung mit Hilfe der Daten des automatischen Einkristalldiffraktometers .....                           | 77           |

|                                                                                                                 | <u>Seite</u> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 2.6.4.1. Untersuchung auf einen Absorptionseinfluß .....                                                        | 78           |
| 2.6.4.2. Einführung eines Temperaturfaktors .....                                                               | 81           |
| 2.6.4.3. Verfeinerung der Atomparameter und Besetzungsfaktoren .....                                            | 83           |
| 2.6.5. Wahl einer neuen Raumgruppe .....                                                                        | 87           |
| 2.6.5.1. Strukturvorschläge, die durch die Wahl der neuen Raumgruppe möglich wurden .....                       | 89           |
| 2.6.6. Wahl einer neuen Raumgruppe .....                                                                        | 96           |
| 2.6.6.1. Differenzfouriersynthese von $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ .....                                          | 103          |
| 2.6.6.2. Fouriersynthese von $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ .                                                       | 104          |
| 2.6.6.2.1. Strukturvorschläge und Rechnungen, die sich aus der Auswertung der Fouriersynthese ergaben .....     | 109          |
| 2.6.6.3. Weitere Strukturvorschläge ...                                                                         | 118          |
| 2.6.6.4. Pattersonsynthese .....                                                                                | 126          |
| 2.6.6.4.1. Folgerungen aus der Pattersonsynthese .                                                              | 131          |
| 2.6.7. Wahl eines neuen Kristallsystems und (h0l)-Pattersonsynthese .....                                       | 134          |
| 2.6.8. Untersuchung des rhomboedrischen Falles                                                                  | 138          |
| 2.6.8.1. (h0l)-Patterson- und (h0l)-Fouriersynthese der hexagonalen Aufstellung der rhomboedrischen Zelle ..... | 141          |
| 2.6.9. Strukturbeschreibung von $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ .....                                                | 145          |
| 3. <u>Strukturuntersuchung der Hochtemperaturphase von <math>\text{Ag}_8\text{SnSe}_6</math></u> .....          | 162          |
| 3.1. Darstellung und Charakterisierung .....                                                                    | 162          |
| 3.2. Versuche, die Hochtemperaturphase in reiner Form als Pulver zu stabilisieren .....                         | 164          |
| 3.3. Strukturrechnungen der Hochtemperaturphase von $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ .....                            | 166          |

|                                                                                                                                             | <u>Seite</u> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 4. <u>Bestimmung des Kristallsystems der Niedertemperaturphase von <math>\text{Ag}_8\text{SnSe}_6</math></u> .....                          | 174          |
| 4.1. Darstellung der Verbindung .....                                                                                                       | 174          |
| 4.2. Röntgenographische Untersuchungen der Verbindung .....                                                                                 | 175          |
| 4.2.1. Auswertung der Debye-Scherreraufnahmen .                                                                                             | 175          |
| 4.2.2. Untersuchung mit Hilfe von Einkristallaufnahmen .....                                                                                | 176          |
| 4.2.2.1. Auswertung von Drehkristallaufnahmen .....                                                                                         | 176          |
| 4.2.2.2. Auswertung von Weissenbergaufnahmen und Versuche, die Phasen rein darzustellen .....                                               | 177          |
| 4.2.2.3. Aufnahme von Guinierfilmen ....                                                                                                    | 180          |
| 4.2.2.3.1. Versuche der Indizierung von Guinieraufnahmen unter Verwendung der Einkristalldaten und der Daten des Debye-Scherrerfilmes ..... | 180          |
| 4.2.2.4. Untersuchung mit Hilfe der Präzessionsmethode .....                                                                                | 184          |
| 4.2.2.5. Bestimmung der Raumgruppe .....                                                                                                    | 189          |
| 5. <u>Röntgenographische und rechnerische Methoden</u> .....                                                                                | 194          |
| 5.1. Indizierung der Pulveraufnahmen, Bestimmung der Gitterkonstanten und der relativen Intensitäten                                        | 194          |
| 5.2. Strukturbestimmung .....                                                                                                               | 195          |
| 5.3. Intensitätsberechnungen .....                                                                                                          | 195          |
| 5.4. Absorption und Temperaturfaktor .....                                                                                                  | 197          |
| 5.5. Fourier- und Differenzfouriersynthesen .....                                                                                           | 198          |
| 5.6. Pattersonsynthese .....                                                                                                                | 199          |
| 6. <u>Literaturverzeichnis</u> .....                                                                                                        | 200          |
| 7. <u>Anhang</u> .....                                                                                                                      | 202          |
| 7.1. Tabellen .....                                                                                                                         | 202          |



## Inhaltsübersicht

Die Kristallstruktur von  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  wurde aus Pulverdaten abgeleitet und mit Einkristalldaten verfeinert. Die kristallographischen Daten sind:

|                                                 |                                                                                                                                                                                     |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kristallsystem:                                 | kubisch                                                                                                                                                                             |
| Raumgruppe:                                     | $F 23 - T^2$                                                                                                                                                                        |
| Achse:                                          | $a = 11,563 \pm 0,002 \text{ \AA}$                                                                                                                                                  |
| Volumen:                                        | $V = 1546,1 \text{ \AA}^3$                                                                                                                                                          |
| Anzahl der Formel-<br>einheiten/Elementarzelle: | $z = 4$                                                                                                                                                                             |
| Dichte:                                         | $\rho = 7,18 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$                                                                                                                                          |
| Punktlagen:                                     |                                                                                                                                                                                     |
| Ge:                                             | 4 Ge in 4 a                                                                                                                                                                         |
| Te:                                             | 4 Te in 4 b<br>4 Te in 4 d<br>16 Te in 16 e<br>mit $x = 0,125$                                                                                                                      |
| Ag:                                             | 15,84 Ag statistisch in<br>48 h mit $x = 0,174$ ; $z = 0,495$ ;<br>9,98 Ag statistisch in<br>48 h mit $x = 0,581$ ; $z = 0,712$ ;<br>5,80 Ag statistisch in<br>24 g mit $x = 0,530$ |
| R-Wert:                                         | 0,287                                                                                                                                                                               |

Die Struktur besteht aus einem dreidimensionalen Gerüst von Tellurionen, dessen Tetraederlücken teilweise von Germanium- und Silberionen besetzt sind. Auffällig ist die statistische Verteilung der Silberionen über eine sehr große Anzahl von Tetraederlücken. Dabei treten jeweils sehr kurze Ag-Ag Abstände auf. Diese sind jedoch nicht mit Metall-Metall Wechselwirkungen zu erklären, sondern deuten auf eine weitgehende Delokalisierung des Silberionenteilgitters hin. Im Zusammenhang damit wurde eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Silberionen auf Plätzen gefun-

den, die den Übergang zwischen zwei flächenverknüpften Tetraederlücken beschreiben. Eine eingehende Diskussion der Einkristalldaten macht es wahrscheinlich, daß die wahre Symmetrie der Verbindung nur rhomboedrisch ist.

Die Hochtemperaturphase von  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  ist zu  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  isotyp. Ihre Struktur wurde aus Hochtemperaturaufnahmen abgeleitet. Ihre kristallographischen Daten sind:

|                                            |                                                                      |
|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Kristallsystem:                            | kubisch                                                              |
| Raumgruppe:                                | $F \bar{4} 3 m - T_d^2$                                              |
| Achse:                                     | $a = 11,148 \pm 0,015 \text{ \AA}$                                   |
| Volumen:                                   | $V = 1385,4 \text{ \AA}^3$                                           |
| Anzahl der Formeleinheiten/Elementarzelle: | $z = 4$                                                              |
| Dichte:                                    | $\rho = 6,91 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ (bei $25^\circ\text{C}$ ) |
| Punktanlagen:                              |                                                                      |
| Sn:                                        | 4 Sn in 4 a                                                          |
| Se:                                        | 4 Se in 4 b                                                          |
|                                            | 4 Se in 4 d                                                          |
|                                            | 16 Se in 16 e                                                        |
|                                            | mit $x = 0,129$                                                      |
| Ag:                                        | 11,9 Ag statistisch in                                               |
|                                            | 48 h mit $x = 0,178$ ; $z = 0,494$ ;                                 |
|                                            | 14,0 Ag statistisch in                                               |
|                                            | 48 h mit $x = 0,567$ ; $z = 0,699$ ;                                 |
|                                            | 6,2 Ag statistisch in                                                |
|                                            | 24 g mit $x = 0,502$                                                 |
| R-Wert:                                    | 0,233                                                                |

Mit Weissenberg-, Präzessions- und Guinieraufnahmen wurde nachgewiesen, daß die bisher für einheitlich gehaltene Tieftemperaturphase von  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  in zwei Formen auftritt. Diese haben im Rahmen der Fehlergrenzen gleiche Elementarzellenabmessungen (orthorhombisch:  $a = 15,825 \text{ \AA}$ ,  $b = 15,644 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,049 \text{ \AA}$ ), unterscheiden sich aber in einer Auslöschungsregel.

Form I: Mögliche Raumgruppen: C 2 2 2; C m m m; C m m 2;

Form II: Raumgruppe: C 2 2 2<sub>1</sub>;

Zwischen den Elementarzellen von Hoch- und Niedertemperaturphase bestehen enge metrische Zusammenhänge, die die beobachtete Verwachsung verständlich machen.

## 1. Einleitung und Problemstellung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Chemie und Strukturchemie der Verbindungen  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  (M = Si, Ge, Sn und X = S, Se, Te). Zu dieser Verbindungsreihe gehören die Minerale vom Argyrodit- und Canfieldit-Typ. Synthetische Vertreter dieser Reihe sind von HAHN<sup>1a</sup> und GOROCHOV<sup>1</sup> dargestellt worden. Die chemische und strukturchemische Charakterisierung ist jedoch noch unbefriedigend.

Die Verbindungen dieses Formeltyps zeichnen sich durch eine Reihe ungewöhnlicher Eigenschaften aus:

- 1) Alle Verbindungen sind chemisch außerordentlich beständig. So läßt sich  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$  monatelang in normaler Laborluft aufbewahren, ohne daß Zersetzung eintritt. Diese Beständigkeit überrascht, wenn man an die extreme Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Siliciumchalkogenide und der Chalkogenosilikate denkt.
- 2) Bei den Siliciumchalkogeniden ändert sich die Koordinationszahl um das Silicium bei den Normaldruckphasen von vier bei den Sulfiden und Seleniden auf sechs beim Tellurid. Es wäre also durchaus denkbar, daß hier die Koordinationszahl sechs um das Silicium häufiger auftritt, insbesondere auch bei hohen Drucken.
- 3) Silberionen in Chalkogenverbindungen zeigen häufig ungewöhnliches Verhalten. Die tetraedrische Koordination um das Silber kann leicht in eine oktaedrische übergehen. Außerdem sind in Chalkogeniden häufig die Silberionen besonders beweglich.

- 4) Die Verbindungen des genannten Typs sind besonders kationenreich. Für strukturelle Diskussionen fehlt daher die Möglichkeit zum Vergleich mit Analogsystemen.
- 5) Eine weitere Begründung für eingehendere strukturelle Betrachtungen hat sich aus der eigenen Diplomarbeit<sup>1b</sup> ergeben, in der das Hochdruckverhalten dieser Verbindungen im Bereiche bis 45 kb und bis 600°C untersucht worden war. Überraschenderweise wurde hier gefunden, daß diese Verbindungen keine einfachen Phasenumwandlungen eingehen, sondern eine Reihe zum Teil komplizierter Zersetzungsreaktionen erleiden. Die Zersetzungsdrucke sind im allgemeinen sehr hoch. Das  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  erwies sich bis 45 kb (450°C) und 600°C (20 kb) als völlig druckstabil.

Diese Beobachtung ist überraschend, denn von anderen ternären Chalkogeniden her ist bekannt, daß tetraedrisch koordiniertes Silber schon bei etwa 20 kb in die oktaedrische Koordination übergeht.<sup>1c</sup> Die Hochdruckstabilität der untersuchten Verbindungen könnte also bedeuten, daß in diesen bereits bei Normaldruck Silber in oktaedrischer Koordination vorliegt. Eine solche Koordination ist aber nach strukturellen Überlegungen unwahrscheinlich. Damit erhebt sich die Frage nach den strukturellen Ursachen für die chemische Beständigkeit und Druckstabilität dieser Verbindungen.

In der Tabelle 1a sind die kristallographischen Daten der von HAHN und GOROCHOV synthetisierten Verbindungen  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  zusammengefaßt.

Tabelle 1a: Kristallographische Daten der synthetischen Verbindungen  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$ , die zu Beginn dieser Arbeit bekannt waren<sup>1a</sup> und <sup>1</sup>

| Formel                     | Dichte<br>in<br>$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ | Schmelz-<br>punkt<br>°C | Kristallsystem<br>und wahrschein-<br>liche Raumgruppe<br>nach Hahn                                      | Kristallsystem<br>nach<br>Gorochov |
|----------------------------|------------------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  | 6,28                                           | 839                     | Kubisch ( $\text{T}^3\text{-I23}$<br>oder $\text{T}^5\text{-I2}_1\text{3}$ )<br>$a = 21,43 \text{ \AA}$ | -                                  |
| $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  | 6,21                                           | 955                     | Kubisch ( $\text{T}^3\text{-I23}$<br>oder $\text{T}^5\text{-I2}_1\text{3}$ )<br>$a = 21,19 \text{ \AA}$ | -                                  |
| $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  | 5,99                                           | 940                     | Kubisch ( $\text{T}^3\text{-I23}$<br>oder $\text{T}^5\text{-I2}_1\text{3}$ )<br>$a = 21,00 \text{ \AA}$ | -                                  |
| $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ | 7,01                                           | 735*                    | Kubisch ( $\text{O}^2\text{-P4}_2\text{32}$ )<br>$a = 10,96 \text{ \AA}$                                | Kubisch<br>$a = 11,07 \text{ \AA}$ |
| $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ | 7,07                                           | 902                     | Kubisch ( $\text{O}^2\text{-P4}_2\text{32}$ )<br>$a = 10,91 \text{ \AA}$                                | Kubisch<br>$a = 10,95 \text{ \AA}$ |
| $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$ | 6,95                                           | 930                     | Kubisch ( $\text{O}^2\text{-P4}_2\text{32}$ )<br>$a = 10,86 \text{ \AA}$                                | Kubisch<br>$a = 10,87 \text{ \AA}$ |
| $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ | 7,22                                           | 645*                    | -                                                                                                       | Kubisch<br>$a = 11,57 \text{ \AA}$ |
| $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$ | 7,23                                           | 870                     | -                                                                                                       | Kubisch<br>$a = 11,51 \text{ \AA}$ |

\* Die beiden Verbindungen  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  und  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  haben einen inkongruenten Schmelzpunkt

Alle Angaben, einschließlich der Dichte, beziehen sich auf die bei Zimmertemperatur ( $25^\circ\text{C}$ ) beständige Phase.

Für die Verbindung  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  wird von HILLER<sup>1d</sup> allerdings keine kubische, sondern eine orthorhombische Zelle mit  $a = 14,93 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,22 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,81 \text{ \AA}$  mit vier Formeleinheiten je Zelle angegeben.

Die Kristallchemie dieser Verbindungen ist besonders komplex, weil alle mehrere polymorphe Umwandlungen eingehen. Die Tabelle 1b gibt eine Übersicht.

Tabelle 1b: Stabilitätsbereiche der einzelnen Phasen in der Verbindungsklasse  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$

|        | $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ | $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$ | $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ | $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$ | $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ | $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ | $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ | $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ |
|--------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1000°C |                            |                            |                            |                            |                            |                           |                           |                           |
|        |                            | 870°C                      | 802°C                      | 830°C                      |                            | 839°C                     | 955°C                     | 940°C                     |
| 800°C  |                            |                            |                            |                            | 735°C                      |                           |                           |                           |
|        | 645°C                      |                            |                            |                            |                            |                           |                           |                           |
| 600°C  |                            |                            |                            |                            |                            |                           |                           |                           |
|        |                            |                            |                            |                            |                            |                           |                           |                           |
| 400°C  | $\alpha$                   | $\alpha'$                  | $\alpha$                   | $\alpha'$                  | $\alpha$                   | $\alpha'$                 | $\alpha$                  | $\alpha$                  |
|        |                            |                            |                            |                            |                            |                           |                           |                           |
| 200°C  |                            |                            |                            |                            |                            |                           | 223°C                     | 234°C                     |
|        |                            |                            |                            |                            |                            |                           |                           |                           |
|        |                            |                            | 48°C                       | 40°C                       | 83°C                       | 172°C                     |                           |                           |
| 0°C    | -29°C                      | -10°C                      | $\beta'$                   | $\beta''$                  |                            |                           |                           |                           |
|        | $\beta$                    | $\beta$                    | -4°C                       | 10°C                       |                            |                           |                           |                           |
|        | -52°C                      | -78°C                      |                            |                            |                            |                           |                           |                           |
| -200°C | $\alpha$                   | $\alpha$                   | $\alpha'$                  | $\alpha'$                  | $\beta'$                   | $\alpha''$                | $\alpha''$                | $\alpha''$                |

Von  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ ,  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ,  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  und  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  existieren jeweils eine Tief- und eine Hochtemperaturmodifikation. Die Tieftemperaturmodifikation ist herauf bis zu Temperaturen von 83°C bis 234°C stabil. Über diesen Temperaturen entstehen die Hochtemperaturphasen, die bis zum Schmelzpunkt stabil sind. Alle anderen Verbindungen bilden drei Modifikationen, wobei der Existenzbereich der  $\beta$  bzw.  $\beta'$  bzw.  $\beta''$  Phase jeweils sehr eng ist.

Die oberhalb der dicken Linie angegebenen Temperaturen stellen die Schmelztemperaturen dar. Bei  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  und  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  handelt es sich um die Zersetzungstemperaturen.

Gleiche Phasenbezeichnungen (wie z.B.  $\gamma, \alpha, \beta, \alpha', \alpha''$ ) sollen die vermutete Isotypie zwischen den betreffenden Phasen der verschiedenen Verbindungen zum Ausdruck bringen. Danach ist mit insgesamt sieben verschiedenen Strukturtypen zu rechnen.

Alle Hochtemperaturphasen sollten isotyp sein, während bei den Tieftemperaturphasen nur  $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$  und  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  bzw.  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  und  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$  bzw.  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ,  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  und  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  isotyp sein sollten. Über die kristallographischen Daten der Tieftemperaturformen liegen bisher allerdings keine zuverlässigen Angaben vor.

Da die Elementarzelle der Normaltemperaturmodifikation für  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  nach GOROCHOV<sup>1</sup> kubisch flächenzentriert sein sollte, wurde die Strukturbestimmung dieser Verbindung als besonders aussichtsreich in Angriff genommen. Die vermutete Isotypie zu den Hochtemperaturmodifikationen der Sulfide und Selenide sollte durch eine Strukturbestimmung der Hochtemperaturphase von  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  überprüft werden.

## 2. Strukturermittlung von $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$

### 2.1. Darstellung und Charakterisierung

Die Verbindung  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  wurde zum ersten Male von Ouri GOROCHOV<sup>1</sup> hergestellt. Zur eigenen Darstellung wurde ein stöchiometrisches Gemenge aus Silber (Reinheit lt. Angabe: 99,999 % Molekularsilber, Halbleiterqualität), Germanium (Reinheit lt. Angabe: 99,999 %) und Tellur (Reinheit lt. Angabe: 99,9995 %) in eine evakuierte Quarzglasampulle eingeschmolzen und im Simon Müller Ofen langsam auf 700°C erhitzt. Obwohl die Literaturangaben<sup>1</sup> nicht verlangen, daß getempert wird, wurde - um eine vollständige Reaktion zu erreichen - anschließend noch eine Woche bei 500°C getempert. Die Pulveraufnahme der erhaltenen Phase zeigte jedoch noch zwei schwache Linien, die dem  $\text{Ag}_2\text{Te}$  und dem  $\text{Ag}_5\text{-xTe}_3$  zugeordnet werden konnten.

Nachdem es gelungen war, durch nochmaliges Pulverisieren und etwa einwöchiges Tempern des Pulvers bei 500°C zwar eine einheitliche Phase, aber keine hinreichend großen Kristalle zu bekommen, konnte bei der Strukturermittlung zunächst nur auf Debye-Scherrer Aufnahmen zurückgegriffen werden. Parallel zu den Bemühungen die Struktur aufzuklären, wurden Versuche unternommen, doch noch Einkristalle von  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  herzustellen. Diese Versuche waren jedoch recht langwierig und erst relativ spät erfolgreich.

Zur Darstellung der Einkristalle wurde das pulverisierte reine  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  in einem Quarzrohr unter Argon im Ölpumpenvakuum langsam innerhalb von 8 Tagen in einem Simon Müller Ofen auf 550°C aufgeheizt, einen Monat bei dieser Temperatur gehalten und anschließend langsam abgekühlt. Beim Tempern hatten sich gut ausgebildete Kristalle gebildet, die mit dem Elektronenrastermikroskop photographiert wurden.<sup>2</sup>

Photographien mit der Angabe der Vergrößerungen sind in den Abb. 1 bis 6 gezeigt.

Da zunächst keine Einkristalle zur Verfügung standen, wurde das Pulver fein verrieben und in einer Debye-Scherrer Kammer in einem 0,2 mm dicken Röhrchen mit  $\text{CuK}_\alpha$  Strahlung bestrahlt. Zur Berechnung der  $\sin^2\psi$  Werte wurde  $f = 1,5405 \text{ \AA}$  eingesetzt, da den ta-

bellierten Werten, z.B. in Küster-Thiel-Fischbeck, die gleiche Wellenlänge zugrunde liegt. Alle berechneten  $\sin^2 \psi$  Werte stimmen gut mit den gemessenen überein. Alle Linien, die mit Sicherheit erkannt werden konnten, wurden ausgemessen und konnten kubisch indiziert werden. Verunreinigungen ließen sich nicht mehr nachweisen. Dieses Ergebnis bestätigt die Literaturangabe, wonach  $\text{Ag}_3\text{GeTe}_6$  kubisch flächenzentriert sein soll. (Literaturwert:  $a_0 = 11,570 \text{ \AA}$  bei  $20^\circ\text{C}$ ; gef:  $a_{0\text{Mittelw.}} = 11,525 \text{ \AA}$  bei  $20^\circ\text{C}$ .)

Um die Fehler, die dem Debye-Scherrerverfahren bei der Gitterkonstantenbestimmung anhaften, möglichst gering zu halten, wurde die Gitterkonstante auf einen Winkel  $\psi = 90^\circ$  extrapoliert. Es ergab sich dadurch ein Wert von  $a_{0\text{extrapl.}} = 11,545 \pm 0,02 \text{ \AA}$ .

Die Intensitäten der Linien auf dem Debye-Scherrerrfilm wurden mit einem Strichgraukeil gemessen. Die schwächste mit Sicherheit erkennbare Linie bekam den Wert 1. Diejenigen Linien, die aufgrund des kubisch flächenzentrierten Gitters zwar möglich, jedoch nicht vorhanden waren, erhielten den Wert 0,5. Zur Strukturbestimmung wurden insgesamt 33 Reflexe verwendet, die in der Tab. A 1c (siehe Anhang) aufgeführt sind.

### 2.1.1. Bestimmung der Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle

Die Anzahl  $z$  der Formeleinheiten in der Elementarzelle errechnet sich aus der Formel:

$$z = \frac{\rho \cdot V \cdot L}{M}$$

$\rho$  = Dichte in  $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

$V$  = Volumen der Elementarzelle

$L$  = Loschmidtsche Zahl

$M$  = "Molekulargewicht"

Der Bestimmung von  $z$  liegt die extrapolierte Gitterkonstante zugrunde. Die Dichte wurde mit dem Pyknometer bestimmt, da die Schwebemethode wegen der großen Dichte ausschied. Als Verdrängungsflüssigkeit diente Toluol. Die Wägegenauigkeit betrug  $\pm 0,1 \text{ mg}$ .

Abb. 1: 18fache Vergrößerung



Abb. 2: 40fache Vergrößerung



Abb. 3: 40fache Vergrößerung



Abb. 4: 40fache Vergrößerung

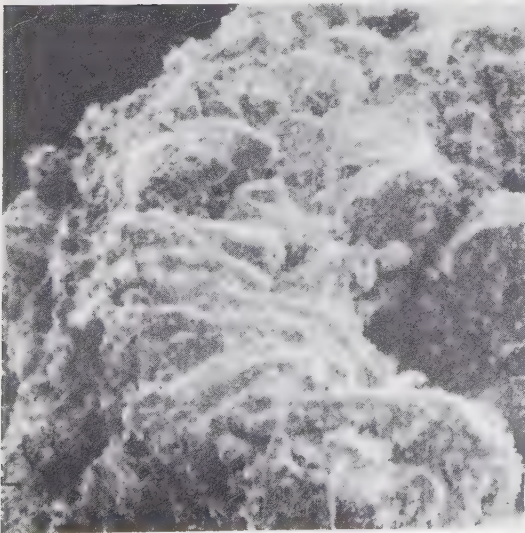


Abb. 5: 400fache Vergrößerung

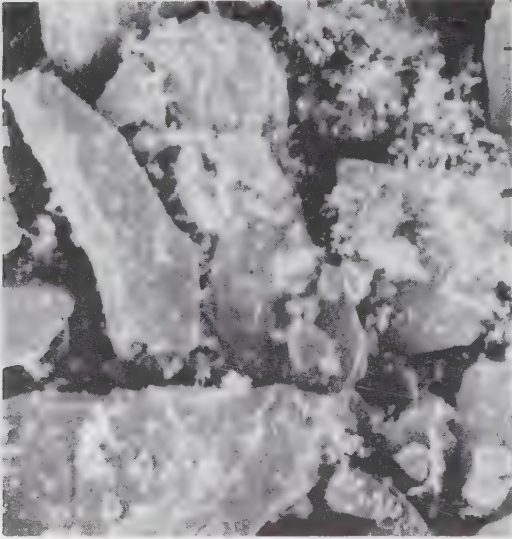
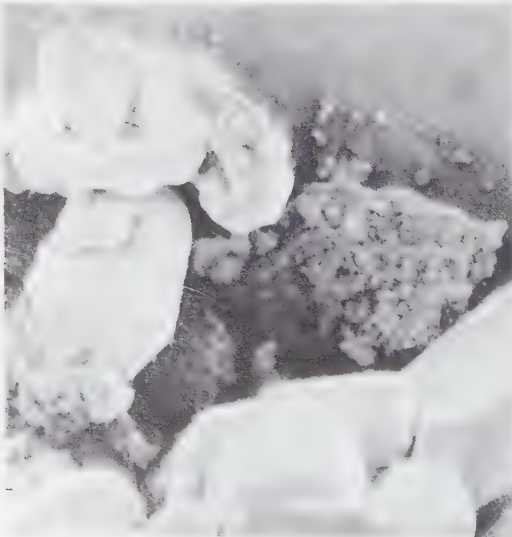


Abb. 6: 18fache Vergrößerung



Die Dichte ergab sich zu  $\rho = 7,18 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ . Damit errechnet sich  $z = 3,91$ ; dies bedeutet  $z = 4$ .

In der Elementarzelle müssen also 32 Ag, 4 Ge und 24 Te untergebracht werden.

### 2.1.2. Ermittlung der Raumgruppe

Da die Substanz kubisch flächenzentriert ist, muß auch die Raumgruppe flächenzentriert sein. Da keine Einkristallaufnahmen zur Verfügung standen, gelang es auch nicht, zwischen den beiden kubischen Lauegruppen  $m\bar{3}$  und  $m\bar{3}m$  zu unterscheiden. Von den 11 kubisch flächenzentrierten Raumgruppen konnten mit Hilfe der Pulveraufnahme nur  $F \frac{4}{d} \bar{3} \frac{2}{c}$ ,  $F \frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{c}$  und  $F \bar{4} 3 c$  ausgeschlossen werden, da sie alle eine Auslöschungsregel aufweisen, dergestalt, daß für  $(hhl)$ -Reflexe  $l, (h) = 2n$  sein muß.

Die Raumgruppen  $F \frac{2}{d} \bar{3}$  und  $F \frac{4}{d} \bar{3} \frac{2}{m}$  haben zur Bedingung der Flächenzentrierung noch die Auslöschungsregel, daß für  $(Ok1)$ :  $(k, l = 2n)$ ,  $k + l = 4n$ . Da es nur zwei  $(Ok1)$ -Reflexe gab, die diese Bedingung erfüllten, war der Schluß, es würde sich um eine der beiden Raumgruppen handeln, mit zu großer Unsicherheit behaftet. Andererseits konnte man die beiden Raumgruppen wegen der geringen Anzahl der vorliegenden Reflexe auch nicht als ausgeschlossen betrachten. Das gleiche gilt für die Raumgruppe  $F 4_1 32$ , bei der zur Bedingung der Flächenzentrierung noch die Bedingung  $h = 4n$  für  $(h00)$ -Reflexe hinzutritt. Hier gibt es keinen eindeutigen Reflex, der nur mit  $(h00)$  indiziert werden kann, so daß auch diese Raumgruppe ungeklärt blieb. Die restlichen Raumgruppen lassen sich in zwei Gruppen einteilen, nämlich in die

- a) nicht zentrosymmetrische Gruppe:  $F 23$ ,  $F 432$  und  $F \bar{4}3m$
- b) zentrosymmetrische Gruppe  $F \frac{2}{m} \bar{3}$ ,  $F \frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$ .

Wenn man davon ausgeht, daß es wahrscheinlich ist, daß die vier Ge eine vierzählige, die 32 Ag eine 32zählige und die 24 Te eine 24zählige Punktlage besetzen, so scheiden damit alle Raumgruppen aus, die nicht alle drei Punktlagenarten gleichzeitig aufweisen. Es bleiben dann nur noch drei Raumgruppen übrig, nämlich  $F \frac{2}{m} \bar{3}$ ,

F 432 und  $F \frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$ . Diese drei Raumgruppen stimmen hinsichtlich der Auslöschungsregeln vollkommen überein, so daß man sie nicht weiter aufgrund von Auslöschungsregeln unterscheiden kann. Ferner weisen sie hinsichtlich der vierzähligen, 24zähligen und 32zähligen Punktlagen keine Unterschiede auf und unterscheiden sich nur in Bezug auf die höherzähligen Punktlagen. Daher wurde zunächst angenommen, daß die oben genannten Atomarten diese Punktlagen besetzen, und auf dieser Grundlage wurde die Strukturermittlung begonnen. Als Raumgruppe wurde die höchstsymmetrische Raumgruppe  $F \frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$  als zutreffend betrachtet. Ihre Punktlagen sind in der Tabelle 1c wiedergegeben.

Für ein erstes Modell wurde somit angenommen, daß die Germaniumionen die Punktlage  $4a \ m\bar{3}m$  besetzen.

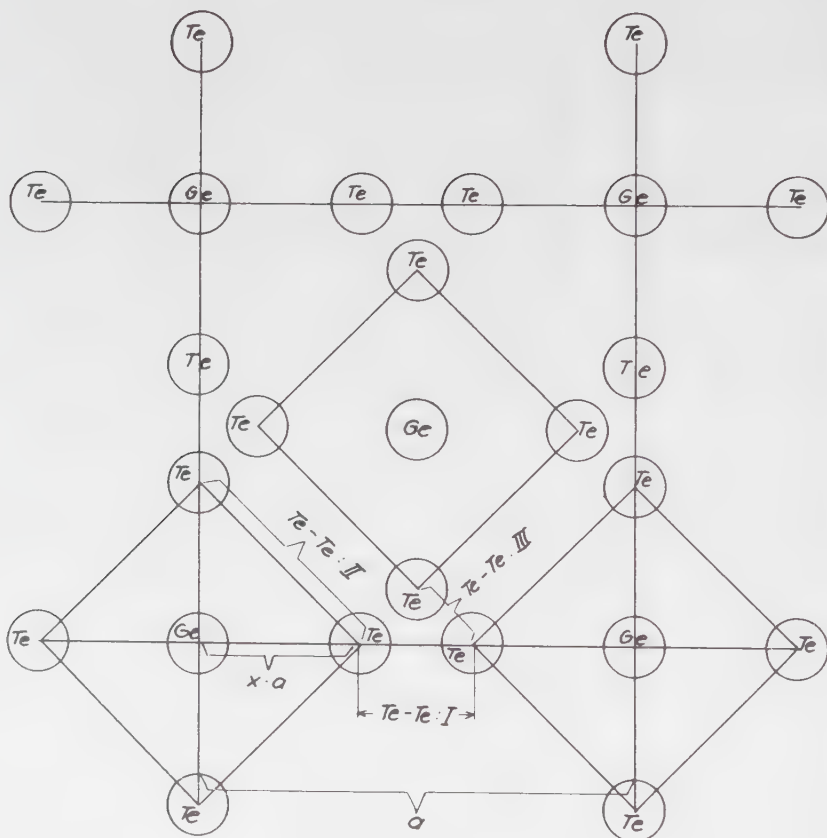
Für die Silberionen wurde  $32 f \ 3m$  und für die Tellurionen wurde  $24e \ 4mm$  herangezogen.

Diesem Modell lag die Annahme einer oktaedrischen Koordination von Tellur um die Germaniumionen zugrunde. Betrachtet man anfangs nur die Verteilung der Germanium- und der Tellurionen in der (a, b)Ebene, setzt also  $z = 0$ , so ergibt sich eine Anordnung, die in der Abb. 7 wiedergegeben ist.

Tab. 1c: Die in der Raumgruppe  $F \frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$  vorkommenden Punktlagen

|     |   |             |                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                      | $(0, 0, 0;$                                                                                                                                    | $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$                                                                                                                       | $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2};$                                                                                                                                         | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; +$                                                                                                                                 |
|-----|---|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 192 | l | l           | $x, y, z;$<br>$x, \bar{y}, \bar{z};$<br>$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$<br>$\bar{x}, \bar{y}, z;$<br>$\bar{x}, y, \bar{z};$<br>$\bar{x}, y, z;$<br>$x, y, \bar{z};$ | $z, x, y;$<br>$z, \bar{x}, \bar{y};$<br>$\bar{z}, x, \bar{y};$<br>$\bar{z}, \bar{x}, y;$<br>$\bar{z}, x, y;$<br>$z, \bar{x}, y;$<br>$z, x, \bar{y};$ | $y, z, x;$<br>$y, \bar{z}, \bar{x};$<br>$\bar{y}, z, \bar{x};$<br>$\bar{y}, \bar{z}, x;$<br>$y, z, x;$<br>$y, \bar{z}, x;$<br>$y, z, \bar{x};$ | $x, z, y;$<br>$x, \bar{z}, \bar{y};$<br>$\bar{x}, z, \bar{y};$<br>$\bar{x}, \bar{z}, y;$<br>$\bar{x}, z, y;$<br>$x, \bar{z}, y;$<br>$x, z, \bar{y};$ | $y, x, z;$<br>$y, \bar{x}, \bar{z};$<br>$\bar{y}, x, \bar{z};$<br>$\bar{y}, \bar{x}, z;$<br>$\bar{y}, \bar{x}, \bar{z};$<br>$\bar{y}, x, z;$<br>$y, \bar{x}, \bar{z};$ | $z, y, x;$<br>$z, \bar{y}, \bar{x};$<br>$\bar{z}, y, \bar{x};$<br>$\bar{z}, \bar{y}, x;$<br>$\bar{z}, \bar{y}, \bar{x};$<br>$\bar{z}, y, x;$<br>$z, y, \bar{x};$ |
| 96  | k | m           | $x, x, z;$<br>$x, \bar{x}, \bar{z};$<br>$\bar{x}, x, \bar{z};$<br>$\bar{x}, \bar{x}, z;$                                                                         | $z, x, x;$<br>$z, \bar{x}, \bar{x};$<br>$\bar{z}, x, \bar{x};$<br>$\bar{z}, \bar{x}, x;$                                                             | $x, z, x;$<br>$x, \bar{z}, \bar{x};$<br>$\bar{x}, z, \bar{x};$<br>$\bar{x}, \bar{z}, x;$                                                       | $\bar{x}, \bar{x}, \bar{z};$<br>$\bar{x}, x, z;$<br>$x, \bar{x}, z;$<br>$x, x, \bar{z};$                                                             | $\bar{z}, \bar{x}, \bar{x};$<br>$\bar{z}, x, x;$<br>$z, \bar{x}, x;$<br>$z, x, \bar{x};$                                                                               | $\bar{x}, \bar{z}, \bar{x};$<br>$\bar{x}, z, x;$<br>$x, \bar{z}, x;$<br>$x, z, \bar{x};$                                                                         |
| 96  | j | m           | $0, y, z;$<br>$0, \bar{y}, z;$<br>$0, y, \bar{z};$<br>$0, \bar{y}, \bar{z};$                                                                                     | $z, 0, y;$<br>$\bar{z}, 0, \bar{y};$<br>$\bar{z}, 0, y;$<br>$z, 0, \bar{y};$                                                                         | $y, z, 0;$<br>$\bar{y}, \bar{z}, 0;$<br>$y, \bar{z}, 0;$<br>$\bar{y}, z, 0;$                                                                   | $0, z, y;$<br>$0, \bar{z}, \bar{y};$<br>$0, \bar{z}, y;$<br>$0, z, \bar{y};$                                                                         | $y, 0, z;$<br>$\bar{y}, 0, \bar{z};$<br>$y, 0, \bar{z};$<br>$\bar{y}, 0, z;$                                                                                           | $z, y, 0;$<br>$\bar{z}, \bar{y}, 0;$<br>$\bar{z}, y, 0;$<br>$z, \bar{y}, 0;$                                                                                     |
| 48  | i | mm          | $\frac{1}{2}, x, x;$<br>$\frac{1}{2}, \bar{x}, \bar{x};$                                                                                                         | $x, \frac{1}{2}, x;$<br>$\bar{x}, \frac{1}{2}, \bar{x};$                                                                                             | $x, x, \frac{1}{2};$<br>$\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2};$                                                                                       | $\frac{1}{2}, x, \bar{x};$<br>$\frac{1}{2}, \bar{x}, x;$                                                                                             | $\bar{x}, \frac{1}{2}, x;$<br>$x, \frac{1}{2}, \bar{x};$                                                                                                               | $x, \bar{x}, \frac{1}{2};$<br>$\bar{x}, x, \frac{1}{2};$                                                                                                         |
| 48  | h | mm          | $0, x, x;$<br>$0, \bar{x}, \bar{x};$                                                                                                                             | $x, 0, x;$<br>$\bar{x}, 0, \bar{x};$                                                                                                                 | $x, x, 0;$<br>$\bar{x}, \bar{x}, 0;$                                                                                                           | $0, x, \bar{x};$<br>$0, \bar{x}, x;$                                                                                                                 | $\bar{x}, 0, x;$<br>$x, 0, \bar{x};$                                                                                                                                   | $x, \bar{x}, 0;$<br>$\bar{x}, x, 0;$                                                                                                                             |
| 48  | g | mm          | $x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4};$<br>$\bar{x}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4};$                                                                                           | $\frac{1}{4}, x, \frac{1}{4};$<br>$\frac{1}{4}, \bar{x}, \frac{1}{4};$                                                                               | $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, x;$<br>$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \bar{x};$                                                                         | $x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4};$<br>$\bar{x}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4};$                                                                               | $\frac{3}{4}, x, \frac{1}{4};$<br>$\frac{3}{4}, \bar{x}, \frac{1}{4};$                                                                                                 | $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, x;$<br>$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \bar{x};$                                                                                           |
| 32  | f | 3m          | $x, x, x;$<br>$\bar{x}, \bar{x}, \bar{x};$                                                                                                                       | $x, \bar{x}, \bar{x};$<br>$\bar{x}, x, x;$                                                                                                           | $\bar{x}, x, \bar{x};$<br>$x, \bar{x}, x;$                                                                                                     | $\bar{x}, \bar{x}, x;$<br>$x, x, \bar{x};$                                                                                                           |                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                  |
| 24  | e | 4mm         | $x, 0, 0;$                                                                                                                                                       | $0, x, 0;$                                                                                                                                           | $0, 0, x;$                                                                                                                                     | $\bar{x}, 0, 0;$                                                                                                                                     | $0, \bar{x}, 0;$                                                                                                                                                       | $0, 0, \bar{x};$                                                                                                                                                 |
| 24  | d | mmm         | $0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4};$                                                                                                                                   | $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4};$                                                                                                                       | $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0;$                                                                                                                 | $0, \frac{1}{4}, \frac{3}{4};$                                                                                                                       | $\frac{3}{4}, 0, \frac{1}{4};$                                                                                                                                         | $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0;$                                                                                                                                   |
| 8   | c | $\bar{4}3m$ | $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4};$                                                                                                                         | $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4};$                                                                                                             |                                                                                                                                                |                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                  |
| 4   | b | m3m         | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$                                                                                                                         |                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                |                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                  |
| 4   | a | m3m         | $0, 0, 0;$                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                |                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                  |

Abb. 7: Schnitt durch die (a,b) Ebene des Modells bei  $z = 0$



Der Übersichtlichkeit halber sind die Ag-Ionen weggelassen, und die Germanium- und Tellurionen nicht maßstabsgetreu eingezeichnet, da nämlich die Tellurionen rund viermal so groß wie die Germaniumionen sind. Auch berühren sich in Wirklichkeit natürlich die Ionen.

Es galt nun, den Parameter  $x$  zu bestimmen oder zumindest die Grenzen zu ermitteln, zwischen denen er liegt. Zu diesem Zweck benötigte man die bisher bekannten kürzesten Te-Te und die kürzesten Ge-Te Abstände. Der bisher bekannte kürzeste Ge-Te Ab-

stand beträgt  $2,9 \text{ \AA}$  und der bisher bekannte kürzeste van der Waals Abstand Te-Te beläuft sich auf  $4,2 \text{ \AA}$ .

Ist der Abstand I der kürzeste Te-Te Abstand, so errechnet sich aus der Gleichung:  $(1 - 2x) \cdot a = 4,2$  ( $a = \text{Gitterkonstante} = 11,545 \text{ \AA}$ ) der Parameter  $x = 0,318$ .

Für diesen Parameter ergibt sich jedoch für den Abstand Te-Te:

III der viel zu kurze Wert  $\frac{(\text{Te-Te: I})}{\sqrt{2}} = 2,97$ .

Geht man davon aus, daß der Abstand II der kürzeste Te-Te Abstand ist, so errechnet sich  $x$  aus der Gleichung:

$$(xa)^2 + (xa)^2 = 4,2^2$$

$$\text{zu } x = 0,257$$

Die untere Grenze des Parameters erhält man, wenn man vom kleinsten bisher bekannten Ge-Te Abstand ausgeht. Hier errechnet sich aus der Gleichung  $xa = 2,9 \text{ \AA}$  der Parameter  $x$  zu:  $x = 0,164$ .

Der Parameter für die Tellurionen auf der 24zähligen Punktlage liegt also zwischen  $0,164$  und  $0,318$ . Als Näherungswert wurde daher  $x = 0,250$  verwendet. Für diesen Parameter sind die kürzesten Te-Te: II und Te-Te: III Abstände gleich lang.

Für die Ag-Ionen ergab sich in erster Näherung ein Parameterwert von  $x = 0,125$  durch analoge Überlegungen, wenn man von den bisher bekannten Ag-Te Abständen ausgeht.

Der Besetzungsfaktor betrug 1. Für diese Werte wurde der R-Wert ausgerechnet. Er belief sich auf  $0,973$ . Eine weitere Rechnung, bei der alle Silberatome weggelassen wurden, um zu sehen, wie sich die Silberatome einmal auf den R-Wert, zum anderen auf die einzelnen Reflexe auswirken, führte zu einem R-Wert von  $1,120$ . Dieser erste R-Wert von  $0,973$  zeigt, daß das Modell der oktaedrischen Koordination ausgeschlossen werden kann, und hat weiter zur Folge, daß damit auch zugleich die Raumgruppen  $F \frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$ ,  $F \frac{2}{m} \bar{3}$  und  $F 432$  als wenig wahrscheinlich angesehen werden können. Sie wurden daher für die weitere Strukturermittlung nicht mehr herangezogen. Als nächstes wurden die beiden Raumgruppen  $F \bar{4}3m$  und  $F 23$  betrachtet. Es wurde zunächst der höhersymmetrischen Raumgruppe  $F \bar{4}3m$  der Vorzug gegeben. In dieser stehen die in Tab. 2 angegebenen Punktlagen zur Verfügung.

Tab. 2: Die in der Raumgruppe  $F \bar{4}3m$  vorkommenden Punktlagen

|    |   |             |                                                                                          |                                                                                          | (0, 0, 0;                                                                                | 0, $\frac{1}{2}, \frac{1}{2};$                                                           | $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2};$                                                           | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0);$                                                          |
|----|---|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| 96 | i | l           | $x, y, z;$<br>$x, \bar{y}, \bar{z};$<br>$\bar{x}, y, \bar{z};$<br>$\bar{x}, \bar{y}, z;$ | $z, x, y;$<br>$z, \bar{x}, \bar{y};$<br>$\bar{z}, x, \bar{y};$<br>$\bar{z}, \bar{x}, y;$ | $y, z, x;$<br>$y, \bar{z}, \bar{x};$<br>$\bar{y}, z, \bar{x};$<br>$\bar{y}, \bar{z}, x;$ | $x, z, y;$<br>$x, \bar{z}, \bar{y};$<br>$\bar{x}, z, \bar{y};$<br>$\bar{x}, \bar{z}, y;$ | $y, x, z;$<br>$y, \bar{x}, \bar{z};$<br>$\bar{y}, x, \bar{z};$<br>$\bar{y}, \bar{x}, z;$ | $z, y, x;$<br>$z, \bar{y}, \bar{x};$<br>$\bar{z}, y, \bar{x};$<br>$\bar{z}, \bar{y}, x.$ |
| 48 | h | m           | $x, x, z;$<br>$x, \bar{x}, \bar{z};$                                                     | $z, x, x;$<br>$z, \bar{x}, \bar{x};$                                                     | $x, z, x;$<br>$x, \bar{z}, \bar{x};$                                                     | $\bar{x}, x, \bar{z};$<br>$\bar{x}, \bar{x}, z;$                                         | $\bar{z}, x, \bar{x};$<br>$\bar{z}, \bar{x}, x;$                                         | $\bar{x}, z, \bar{x};$<br>$\bar{x}, \bar{z}, x.$                                         |
| 24 | g | mm          | $x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4};$                                                           | $\frac{1}{4}, x, \frac{1}{4};$                                                           | $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, x;$                                                           | $\bar{x}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4};$                                                     | $\frac{1}{4}, \bar{x}, \frac{1}{4};$                                                     | $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \bar{x}.$                                                     |
| 24 | f | mm          | $x, 0, 0;$                                                                               | $0, x, 0;$                                                                               | $0, 0, x;$                                                                               | $\bar{x}, 0, 0;$                                                                         | $0, \bar{x}, 0;$                                                                         | $0, 0, \bar{x}.$                                                                         |
| 16 | e | 3m          | $x, x, x;$                                                                               | $x, \bar{x}, \bar{x};$                                                                   | $\bar{x}, x, \bar{x};$                                                                   | $\bar{x}, \bar{x}, x.$                                                                   |                                                                                          |                                                                                          |
| 4  | d | $\bar{4}3m$ | $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4};$                                                 |                                                                                          |                                                                                          |                                                                                          |                                                                                          |                                                                                          |
| 4  | c | $\bar{4}3m$ | $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4};$                                                 |                                                                                          |                                                                                          |                                                                                          |                                                                                          |                                                                                          |
| 4  | b | $\bar{4}3m$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$                                                 |                                                                                          |                                                                                          |                                                                                          |                                                                                          |                                                                                          |
| 4  | a | $\bar{4}3m$ | 0, 0, 0.                                                                                 |                                                                                          |                                                                                          |                                                                                          |                                                                                          |                                                                                          |

Durch die Besetzung der 32zähligen Punktlage in  $F \frac{4}{m} \frac{3}{m} \frac{2}{m}$  mit Silberionen ergab sich hinsichtlich der Koordination von Tellur durch Silber ein Würfel aus Silberionen, in dessen Mitte Tellur sitzt. Eine solche Anordnung wurde bisher noch nicht beobachtet. Si gilt daher als wenig wahrscheinlich. Der überaus schlechte R-Wert kann daher seine Ursache in dieser merkwürdigen Koordination der Tellurionen durch Silberionen und/oder in der oktaedrischen Koordination der Germaniumatome durch die Tellurionen haben. Zunächst wurde die oktaedrische Koordination aufgegeben und eine tetraedrische Koordination der Germaniumionen durch Tellurionen angenommen. Um diese tetraedrische Koordination zu erreichen, besetzen die Tellurionen in der Raumgruppe  $F \bar{4}3m$  die 16zählige Punktlage 16e  $\bar{3}m$  und, da 24 Tellurionen untergebracht werden müssen, die beiden vierzähligen Punktlagen 4b  $\bar{4}3m$  und 4d  $\bar{4}3m$ . Aufgrund der tetraedrischen Koordination mußte  $x_{Te}$ , da die Tellurionen nun auf der Raumdiagonale (beschrieben durch 16e  $\bar{3}m$ ) sitzen,

zu 0,125 angenommen werden. Das dadurch entstandene Gitter enthält eine große Anzahl von Tetraederlücken.

Die Germaniumionen besetzen wiederum die Punktlage 4a  $\bar{4}3m$ , und die Silberionen nehmen wiederum die gleiche Anordnung wie in der Raumgruppe  $F \frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$  ein. Zu diesem Zweck muß die 16zählige Punktlage 16e  $3m$  doppelt mit Silberionen besetzt werden, einmal mit  $x = \frac{3}{8}$  und das andere Mal mit  $x = \frac{5}{8}$ . Die Koordination der Tellurionen durch die Silberionen ist die gleiche wie in der Raumgruppe  $F \frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$ .

Ergebnis:  $R = 0,998$

Eine Vergleichsrechnung ohne die Silberionen jedoch mit tetraedrischer Koordination der Germaniumionen durch Tellurionen mit dem gleichen Tellurparameter in der gleichen Raumgruppe ergab einen R-Wert von 0,635. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß eine würfelförmige Anordnung der Silberionen um das Tellurion ausgeschlossen werden kann. Auch dieser Strukturvorschlag wurde daher verworfen.

In Anbetracht der Tatsache, daß die tetraedrische Koordination für Silberionen sehr häufig anzutreffen ist und auch für Tellurionen wahrscheinlich ist, wurde nun eine tetraedrische Koordination der Silberionen durch die Tellurionen angenommen.

Das Germanium wurde in 4a gelassen, ebenso besetzen wieder die Tellurionen die 16zählige Punktlage 16e und die beiden vierzähligen Punktlagen 4b und 4d.

Wenn man von diesem Germanium- und Tellurteilgerüst ausgeht und versucht, das Silber in die Tetraederlücken dieses Anionenteilgitters unterzubringen, so muß man die 32 Silberionen auf die 48zählige Punktlage 48h  $m$  setzen. Dies hat eine statistische Verteilung der Silberionen zur Folge, was strukturellchemisch nicht neu ist, da sie schon unter anderem von G. ENGERT in  $AgGaTe_2$ -II (Hochdruckphase) nachgewiesen wurde<sup>3</sup>. Aus dieser Anordnung ergeben sich für die Parameter der 48zähligen Punktlage 48h  $m$  näherungsweise:  $x = 0,180$  und  $z = 0,500$ . Der Besetzungsfaktor beträgt 0,667.

Ergebnis: Der R-Wert sank auf 0,487.

Vergleicht man die berechneten und gemessenen Intensitäten der einzelnen Reflexe, so fällt auf, daß die nicht beobachteten Reflexe alle durchweg ziemlich schwach ausgerechnet wurden. Ferner wird auch der stärkste gemessene Reflex auch in der Rechnung als stärkster Reflex ausgewiesen. In Anbetracht dieses Sachverhaltes und zusammen mit dem im Vergleich zu den vorhergehenden Rechnungen niedrigen R-Wert konnte die Raumgruppe  $F \bar{4}3m$  als sehr wahrscheinlich angesehen werden, so daß sie den folgenden Strukturvorschlägen zugrunde gelegt wurde. Wenn nichts anderes vermerkt ist, handelt es sich immer um die Raumgruppe  $F \bar{4}3m$ .

Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die Rechnungen, die zur Raumgruppe  $F \bar{4}3m$  mit tetraedrischer Koordination führten.

Tab. 3:

| Raumgruppe                                                 | Nr. | Te        | Ge | Ag    | R     | Koordinationen<br>von Ge      von Te<br>durch Te    durch Ag |              |
|------------------------------------------------------------|-----|-----------|----|-------|-------|--------------------------------------------------------------|--------------|
|                                                            |     |           |    |       |       |                                                              |              |
| $F \frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$<br><br>$F \bar{4} 3 m$ | 1   | 24e       | 4a | 32f   | 0,973 | oktaedr.                                                     | würfelförmig |
|                                                            | 2   | 24e       | 4a | -     | 1,120 | oktaedr.                                                     |              |
|                                                            | 3   | 16e+4b+4d | 4a | 2x16e | 0,998 | tetraedr.                                                    | würfelförmig |
|                                                            | 4   | 16e+4b+4d | 4a | -     | 0,635 | tetraedr.                                                    |              |
|                                                            | 5   | 16e+4b+4d | 4a | 48h   | 0,487 | tetraedr.                                                    | tetraedrisch |

Die Zahlen unter Ag, Ge und Te geben die Zähligkeit der Punktlagen wieder, auf denen die Ionen sitzen. Die Rechnungen Nr. 2 und Nr. 4 wurden deshalb ausgeführt, um zwischen der oktaedrischen und tetraedrischen Koordination von Germanium durch Tellur unterscheiden zu können. Wenn die tetraedrische Koordination vorliegt, so muß dies bei gleichzeitigem Fehlen von Silberionen den kleineren R-Wert liefern, was auch zutrifft. Auf diese Weise konnte die oktaedrische Koordination des Germaniums durch Tellur ausgeschlossen werden. Ferner erhält man auf diese Weise eine obere Grenze für den R-Wert, jenseits deren ein Strukturvorschlag sofort verworfen werden kann-

te. Die Aufgabe bestand nun darin, die Verteilung der Silberionen über die einzelnen Tetraederlücken und die Parameter von Tellur und Silber zu ermitteln.

## 2.2. Strukturermittlung aufgrund von Pulverdaten

In der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  besteht die Möglichkeit, daß das Germanium nicht in 4a, sondern in 4c sitzt. Um diese Möglichkeit zu überprüfen, wurden die Germaniumionen auf 4c gesetzt, während die restlichen Ionen diejenigen Punktlagen beibehielten, die sie in dem Strukturvorschlag mit dem R-Wert von 0,487 innehatten.

Ergebnis:  $R = 0,562$ .

Damit scheidet diese Anordnung der Germaniumionen aus. Als nächste Rechnung wurden nun die Tellurparameter der 16zähligen Punktlage in Schritten von 0,002 Einheiten verändert, um das R-Wertminimum zu finden.

Tab. 4 gibt die Abhängigkeit des R-Wertes vom Te-Parameter an.

Tab. 4:

| x | 0,121 | 0,123 | 0,125 | 0,127 | 0,129 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| R | 0,491 | 0,482 | 0,487 | 0,478 | 0,484 |

Den folgenden Rechnungen wurde daher ein Tellurparameter von 0,127 zugrundegelegt. Da die Veränderungen der Te-Koordinaten nur geringfügige Veränderungen des R-Wertes hervorrufen, konnte man davon ausgehen, daß das Anionenteilgitter im wesentlichen richtig ist. Das Problem bestand also darin, das Kationenteilgitter der statistisch verteilten Kationen zu ermitteln.

Eine Betrachtung des Modells zeigte, daß die Tetraeder, die die Tellurionen bilden, nicht vollständig mit Silberionen aufgefüllt sind, sondern daß es freie Tetraeder gibt. Diese freien Tetraedermittelpunkte können durch verschiedene Punktlagen aufgefüllt werden.

- 1) Die erste Möglichkeit der Auffüllung der Tellurtetraeder besteht darin, daß man die 16zählige Punktlage 16e nochmals mit Silberionen besetzt, und zwar mit dem Parameter  $x = \frac{3}{8}$ . Der Besetzungsfaktor wird dadurch 0,5, da sich die Silberionen sowohl auf die 48zählige als auch auf die 16zählige Punktlage verteilen. Der R-Wert stieg auf 0,515.
- 2) Eine zweite Gruppe von Tetraederlücken kann dadurch aufgefüllt werden, indem man den Parameter der 16zähligen Punktlage statt mit  $x = \frac{3}{8}$  mit  $x = \frac{5}{8}$  wählt. Der R-Wert verbesserte sich auf 0,457, blieb jedoch weit hinter den Erwartungen zurück.  
Auch hier sind die Silberionen gleichmäßig statistisch über die 16zählige und 48zählige Punktlage verteilt.
- 3) Die dritte Möglichkeit, Tetraederlücken aufzufüllen. läßt sich nur durch eine 48zählige Punktlage mit den Parametern  $x = 0,180$  und  $z = 0,290$  wiedergeben. Da sich die Zahl der Gitterplätze, die die Silberionen besetzen können, dadurch verdoppelt, sind die Voraussetzungen für den verfeinerten Te-Parameter nicht mehr gegeben, und es wurde daher wieder für den Tellurparameter der Wert  $x = 0,125$  eingesetzt. Die Silberionen verteilten sich gleichmäßig statistisch auf beide 48zähligen Punktlagen.  
 $R = 0,797$   
Für die folgenden Strukturvorschläge wurde  $x_{Te} = 0,125$  gesetzt.
- 4) Eine weitere Möglichkeit der Verteilung der Silberionen bestand darin, daß die Silberionen nicht die 48zählige Punktlage mit den Parametern  $x = 0,180$  und  $z = 0,500$  besetzen, sondern diejenige mit den Parametern  $x = 0,180$  und  $z = 0,290$ . Dieser Strukturvorschlag, bei dem die Silberionen allein auf der zweitgenannten 48zähligen Punktlage verteilt sind, führte zu einem R-Wert von 1,322, so daß man eine solche Verteilung mit Sicherheit ausschließen kann.
- 5) Um sicher zu gehen, daß der überaus schlechte R-Wert nicht durch eine Einführung von 16zähligen Punktlagen über den bisher besten R-Wert hinaus verbessert werden kann, wurden noch folgende Möglichkeiten der Verteilung von Silberionen im Kristallgitter überprüft.

a) Die Silberionen verteilen sich gleichmäßig statistisch auf die 48zählige Punktlage mit  $x = 0,180$  und  $z = 0,290$  und zusätzlich auf die 16zählige Punktlage mit  $x = \frac{5}{8}$ .

Ergebnis:  $R = 1,155$

b) Die analoge Rechnung mit der 16zähligen Punktlage mit  $x = \frac{3}{8}$  ergab einen noch schlechteren R-Wert, nämlich  $R = 1,210$ .

Somit können beide Strukturvorschläge verworfen werden.

) Die Betrachtung des Modells zeigte, daß trotz Heranziehung zwei weiterer 16zähliger Punktlagen und einer zusätzlichen 48zähligen Punktlage eine Tetraedergruppe nicht erfaßt wurde, nämlich diejenige, die durch die Punktlage 4c  $\overline{4}3m$  beschrieben wird. Diese vierzählige Punktlage wurde mit vier Silberionen voll besetzt. Der Parameter der Tellurionen beträgt wieder 0,125. Die restlichen Silberionen verteilen sich gleichmäßig auf die 48zählige Punktlage mit den Koordinaten  $x = 0,180$  und  $z = 0,500$ . Der Besetzungsfaktor betrug 0,583.

Ergebnis:  $R = 0,506$ .

Somit scheidet auch diese Verteilung der Silberionen aus.

Nachdem die Besetzung der 48zähligen Punktlage mit  $x = 0,180$  und  $z = 0,500$  und die gleichzeitige Besetzung der 16zähligen Punktlage mit  $x = \frac{5}{8}$  den bisher besten R-Wert von 0,457 lieferten, während die Besetzung der 48zähligen Punktlage mit  $x = 0,180$  und  $z = 0,290$  und die gleichzeitige Besetzung mit  $x = \frac{5}{8}$  eine Verschlechterung um das rund zweieinhalbfache nach sich zog, lag nun der Schluß nahe, den z-Parameter der 48zähligen Punktlage allein zu verändern, um das Silberion ziemlich genau in die Mitte des Te Tetraeders zu verschieben.

Tabelle 5 gibt die Ergebnisse dieser Verschiebung wieder.

|   |       |       |
|---|-------|-------|
| z | 0,550 | 0,450 |
| R | 0,615 | 0,630 |

Da die Veränderung des z-Parameters der 48zähligen Punktlage eine Verschlechterung nach sich zog, wurde das Modell erneut betrachtet. Diese Betrachtung ergab, daß die Silberionen mit

$x = 0,180$  und  $z = 0,500$  nicht genau in den Tellurtetraedern sitzen. Eine Veränderung des  $x$ -Parameters nach größeren Werten hin ist nicht sinnvoll, da sie dazu führen würde, daß sich zwei Ag Ionen ziemlich nahe kommen würden. Bei einem Wert von  $x = 0,250$  würden zwei Silberionen zusammenfallen und die 48zählige Punktlage ginge in eine 24zählige über. Es bleibt also nur noch eine Verkleinerung des  $x$ -Parameters übrig. Bei  $x = 0,125$  schießt das Silberion über das Ziel hinaus, d.h. es entfernt sich wieder aus der Mitte. Obendrein säße es genau über dem Tellurion des mit dem betreffenden Tellurtetraeder, der hier betrachtet wird, flächenverknüpften Tetraeders. Diese Verringerung des  $x$ -Parameters der 48zähligen Punktlage ist gleichzeitig ein Schritt auf eine Angleichung der Ag-Te Abstände. In diesem Fall wird ein Ag-Te Abstand vergrößert, während sich die restlichen drei Ag-Te Abstände nicht mehr so stark unterscheiden.

- 7) In diesem Strukturvorschlag verteilen sich die Silberionen wieder statistisch auf eine 48zählige Punktlage mit den Parametern  $x = 0,152$  und  $z = 0,500$ . Der Wert  $0,152$  ergibt sich aus der folgenden Überlegung: die bisherige  $x$ -Koordinate des Silbers betrug  $0,180$ . Auf  $x = 0,125$  sitzt ein Tellurion, das mit drei anderen Tellurionen des betrachteten Tetraeders einen weiteren flächenverknüpften Tetraeder erzeugt ( $0,180 - 0,125 = 0,055$ ). Das Silberion wird nun um den halben Abstand zwischen beiden Ionen verschoben. Daraus ergibt sich:  $x = 0,152$ . Der Besetzungsfaktor betrug wieder  $0,667$ .

Ergebnis:  $R = 0,561$

- 8) Weiterhin mußten auch noch die beiden Möglichkeiten, daß das Silber zusätzlich zur 48zähligen Punktlage die 16zähligen Punktlagen mit den Parametern  $x = \frac{3}{8}$  und  $x = \frac{5}{8}$  besetzt, berücksichtigt werden. In beiden Fällen beträgt der Besetzungsfaktor  $0,500$ .

- a) Ergebnis im Falle der Besetzung der 16zähligen Punktlage mit

$$x = \frac{5}{8}$$

$$R = 0,581$$

- b) Ergebnis im Falle der Besetzung der 16zähligen Punktlage mit

$$x = \frac{3}{8}$$

$$R = 0,669$$

Bisher wurde, was die Verteilung der Silberionen auf die verschiedenen 48zähligen Punktlagen und die 16zähligen Punktlagen angeht, immer angenommen, daß sich das Silber statistisch gleichmäßig über beide Punktlagen verteile. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß eine ungleiche Verteilung vorliegt, daß also eine Punktlage stärker mit Silberionen besetzt ist als eine andere. Aus diesem Grunde griff man auf das bisher beste Ergebnis zurück: die Silberionen besetzten die 48zählige Punktlage mit den Parametern  $x = 0,180$  und  $z = 0,500$  und die 16zählige Punktlage mit  $x = \frac{5}{8}$  gleichmäßig statistisch. Die Tellurionen saßen auf der 16zähligen Punktlage mit  $x = 0,127$  und auf 4b und 4d, das Germanium auf 4a.

) Zum Unterschied zu diesem Strukturvorschlag wird nun nicht gleiche Verteilung der Silberionen über die 16zählige und 48zählige Punktlage hinweg angenommen, sondern eine verschieden starke Besetzung der beiden Punktlagen zugrunde gelegt.  $x_{Te}$  wurde mit 0,125 eingegeben.

a) 12 Silberionen besetzen die 16zählige Punktlage, die restlichen 20 die 48zählige.  $R = 0,616$ . In Anbetracht der Tatsache, daß ein Besetzungsfaktor von 0,750 der 16zähligen Punktlage einen R-Wert von 0,616 und ein Besetzungsfaktor von 0,500 (= gleichmäßige statistische Verteilung über beide Punktlagen) einen R-Wert von 0,457 liefert, liegt der Schluß nahe, daß die 16zählige Punktlage trotz der statistischen Besetzung immer noch zu stark besetzt ist.

b) Daher wurde nun die Besetzung der 16zähligen Punktlage um die Hälfte verringert. Die anderen sechs Silberionen wurden der 48zähligen Punktlage zugeschlagen.

Ergebnis:  $R = 0,395$

) Nachdem eine Verringerung der Besetzungsfaktoren der 16zähligen Punktlage eine Verbesserung des R-Wertes nach sich zog, lag der Gedanke nahe, daß eine noch größere Verteilung der Silberionen der Wirklichkeit näher kommt. Als nächster Schritt war daher die Möglichkeit zu untersuchen, daß sich die Silberionen auch noch über die 16zählige Punktlage mit  $x = \frac{3}{8}$  verteilen. In diesem Falle wurde eine gleichmäßige statistische Verteilung angenommen.

Ergebnis:  $R = 0,532$

Man sieht, daß sowohl eine statistische Gleichverteilung als auch die 16zählige Punktlage mit  $x = \frac{3}{8}$  den R-Wert erhöhen. Ungeachtet des hohen R-Wertes kann man diesen Strukturvorschlag auch schon deshalb verwerfen, weil die nicht beobachteten Reflexe viel zu stark ausgerechnet werden. Somit ist dieser schlechte R-Wert weniger auf ungenaue Parameter und noch nicht befriedigende Verteilung der Silberionen zurückzuführen, als vielmehr auf noch grundsätzlich falsche Annahmen im Modell Aufbau.

- 11) Nachdem die Rechnung Nr. 9b zu einer Verringerung des R-Wertes aufgrund der ungleichmäßigen Verteilung der Silberionen einerseits und der Verringerung der Silberionen auf der 16zähligen Punktlage andererseits führte, wurde die Anzahl der Silberionen auf dieser 16zähligen Punktlage schrittweise um je ein Silberion verringert. Das Ergebnis dieser Rechnungen zeigt Tabelle 6. Die Parameter sind die gleichen wie in der Rechnung 9a.

Tab. 6

| Anzahl der Silber-<br>ionen | Punktlagen |    | R-Wert |
|-----------------------------|------------|----|--------|
|                             | 49         | 16 |        |
|                             | 27         | 5  | 0,374  |
|                             | 28         | 4  | 0,369  |
|                             | 29         | 3  | 0,384  |

Man sieht, daß der R-Wert empfindlich auf die Veränderung der Anzahl der Silberionen auf den einzelnen Punktlagen reagiert. Eine Veränderung des Tellurparameters erbrachte, daß bei  $x = 0,127$  bei gleichem R-Wert von 0,369 die berechneten Intensitäten besser mit den beobachteten Intensitäten übereinstimmen.

Die Verbesserung des R-Wertes einerseits und die genaue Betrachtung der Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Reflexen andererseits ergab, daß bei den Rechnungen, in denen nur die Anzahl der Silberionen auf der 16zähligen Punktlage verändert wurde, stets der Reflex (331) sehr schwach ausgerechnet wurde, und zwar als zweitschwächster Reflex überhaupt. Alle nicht beobachteten Reflexe bis auf einen wurden stärker ausge-

rechnet als dieser Reflex (331). Dieser Reflex (331) ist jedoch in der Rechnung Nr. 5 der Tabelle 3 erheblich zu stark ausge-rechnet, und zwar ungefähr dreimal so stark, wie er gemessen wurde. In der Rechnung Nr. 6 beobachtet man trotz sonst sehr schlechten R-Wertes eine brauchbare Übereinstimmung hinsichtlich des Reflexes (331). In diesem Strukturvorschlag besetzen vier Silberionen die vierzählige Punktlage 4c, während sich die restlichen 28 auf die 48zählige Punktlage verteilen. Dieser Sachverhalt gab zu der Vermutung Anlaß, daß sich der Reflex (331) stark abhängig von der Besetzung der vierzähligen Punktlage 4c zeigt, und im Zusammenhang mit den oben erwähnten Rechnungen schien diese vierzählige Punktlage geeignet, den R-Wert weiter zu senken.

- 12) Daher wurde zunächst eine vollständige Besetzung von 4c, eine Besetzung der 16zähligen Punktlage mit  $x = \frac{5}{8}$  ebenfalls mit vier Silberionen gemäß dem R-Wertminimum und eine Verteilung der restlichen 24 Silberionen auf die 48zählige Punktlage angenommen.  
 $x_{Te} = 0,125$ .

Ergebnis: Die Intensität des Reflexes (331) stieg auf die Hälfte des gemessenen Wertes an, was jedoch durch die erhebliche Verschlechterung des R-Wertes auf 0,511 zunichte gemacht wurde.

- 13) Da 4c mit vier Silberionen offensichtlich überbesetzt ist, wurde eine statistische Gleichverteilung über alle drei Silberpunktlagen angenommen. Der Besetzungsfaktor betrug 0,470. Jedoch kommt auch diese Verteilung der Wirklichkeit nicht näher, da nicht nur der Reflex (331) viel zu schwach ausgerechnet wurde, sondern auch der R-Wert nur auf 0,502 sank. Aus diesem Grunde darf 4c zur Beschreibung des Kristallaufbaus nicht verwendet werden.

Eine eingehende Betrachtung des Modells ergab nun, daß der Aufbau des Kristallgitters noch eine Polarität aufweist, d.h. daß die Gleichartigkeit der Silberionen und der sie umgebenden Tellurtetraeder fehlt. Denn betrachtet man den Tetraeder, dessen Tellurionen die Koordinatentripel  $(\frac{3}{8} \frac{1}{8} \frac{3}{8})$  (= Nr. 10),  $(\frac{1}{8} \frac{3}{8} \frac{3}{8})$  (= Nr. 11),  $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4})$  (= Nr. 12) und  $(00\frac{1}{2})$  (= Nr. 15)

haben, so sieht man, daß das Silberion sehr nahe an derjenigen Tetraederfläche liegt, die von Nr. 10, 11, 12 gebildet wird. Diese Tetraederfläche steht aufgrund des gewählten Tellurparameters senkrecht zur Flächendiagonale. In dem angrenzenden Tellurtetraeder, der von den Tellurionen Nr. 10, 11, 12 und dem Tellurion auf  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  gebildet wird, ist das Silberion derselben Tetraederfläche sehr nahe angeordnet.

Ein zu dem ersten Tetraeder analoger Tellurtetraeder, wird von den Tellurionen auf  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}) = \text{Nr. 4}$ ;  $(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}) = \text{Nr. 3}$ ;  $(\frac{5}{8} \frac{3}{8} \frac{7}{8}) = \text{Nr. 5}$  und  $(\frac{3}{8} \frac{5}{8} \frac{7}{8}) = \text{Nr. 13}$  gebildet. Er weist nicht nur kein Silberion auf, das ebenfalls sehr nahe einer solchen Tetraederfläche liegt, die senkrecht zur Flächendiagonale steht und in diesem Fall von den Tellurionen Nr. 4, 5 und 13 gebildet wird, sondern enthält überhaupt kein Silberion. Das gleiche gilt für den mit diesem Tetraeder flächenverknüpften Tetraeder, der von den Tellurionen Nr. 4, 5, 12 und 13 gebildet wird. Aus diesem Grund sind die betrachteten Tellurtetraeder ungleichartig und, um diese Polarität zu beseitigen, wurde die 48zählige Punktlage doppelt besetzt, nämlich noch mit  $x = 0,570$  und  $z = 0,700$ . Es gibt nun zwei 48zählige Punktlagen, die jetzt und im folgenden Text kurz mit I 48 ( $x = 0,180$  und  $z = 0,500$ ) und II 48 ( $x = 0,570$  und  $z = 0,700$ ) bezeichnet werden.

- 14) Zunächst wurde diesem neuen Strukturvorschlag eine gleichmäßige statistische Verteilung der Silberionen über beide 48zählige Punktlagen allein ohne 16zählige Punktlage zugrunde gelegt. Der Besetzungsfaktor sank auf 0,333.

Ergebnis: Der R-Wert fiel auf 0,299. Auch der Reflex (331) wurde stärker ausgerechnet als in den früheren Rechnungen. Ferner fiel auf, daß sowohl die nicht beobachteten Reflexe schwach ausgerechnet wurden als auch die Reihenfolge der fünf stärksten Reflexe stimmt. Somit stellt dieser Strukturvorschlag einen Schritt in Richtung auf die Lösung der gesamten Struktur dar.

- 15) Nachdem nun die Einführung einer zweiten 48zähligen Punktlage eine erhebliche Verringerung des R-Wertes zur Folge hatte, lag es nahe, zu überprüfen, ob die 16zählige Punktlage mit  $x = \frac{5}{8}$  darüberhinaus zu einer Verbesserung des R-Wertes beiträgt:

- a) Zu diesem Zweck wurden wiederum gemäß dem früheren R-Wert-minimum von 0,369 vier Silberionen auf die 16zählige Punktlage gesetzt, während die restlichen 28 Silberionen sich gleichmäßig statistisch auf die beiden 48zähligen Punktlagen verteilen.

Ergebnis:  $R = 0,355$ .

- b) In diesem Fall sind die 32 Silberionen gleichmäßig statistisch über die beiden 48zähligen Punktlagen und die gleiche 16zählige Punktlage wie in 15a verteilt. Die Parameter blieben die gleichen wie in der Rechnung Nr. 15a.

Ergebnis:  $R = 0,379$ .

Aus diesen beiden Rechnungen kann man den Schluß ziehen, daß eine Verteilung von Silberionen über diese drei Punktlagen nicht in Frage kommt und daß die R-Wertsenkung, die durch die Einführung der 16zähligen Punktlage zustande kam, darauf zurückzuführen ist, daß mit Hilfe der 16zähligen Punktlage eine Annäherung an die II 48zählige Punktlage erreicht wird.

- 6) Eine weitere Modellbetrachtung zeigte, daß die beiden 48zähligen Punktlagen symmetrisch ungleichwertig sind. Wie sich aus den Überlegungen, die der Rechnung Nr. 14 vorhingen, ergab, sind die beiden 48zähligen Punktlagen hinsichtlich ihrer Parameter vollkommen unabhängig, und damit besteht die Möglichkeit, daß z.B. sich ein Silberion der einen Punktlage in der Dreiecksfläche aufhält und das entsprechende Silberion der anderen 48zähligen Punktlage vor der Dreiecksfläche. Auf diese Weise kämen unterschiedliche Koordinationen zustande. Durch eine Verknüpfung der Parameter der beiden 48zähligen Punktlagen würden die Silberionen gleichsinnig miteinander verschoben und damit vollkommen gleichwertig werden. Auch hätte eine solche Verknüpfung eine Verminderung der insgesamt vorhandenen freien Parameter zur Folge, da statt xxz zweier Punktlagen nur noch xxz einer Punktlage vorliegt. Die Symmetrie der beiden 48zähligen Punktlagen wird durch die folgenden Beziehungen ausgedrückt.

Tabelle 7 gibt die Symmetrieoperationen wieder, die die symmetrische Gleichwertigkeit zwischen beiden 48zähligen Punktlagen herstellen.

Tab. 7:

| Parameter der<br>I 48zähligen Punktlage | Parameter der<br>II 48zähligen Punktlage |
|-----------------------------------------|------------------------------------------|
| $x$                                     | $0,750 - x$                              |
| $x$                                     | $0,750 - x$                              |
| $z = \frac{3}{8} + z'$                  | $z = \frac{7}{8} - z'$                   |

Die Werte  $0,750$ ;  $\frac{3}{8}$  und  $\frac{7}{8}$  ergaben sich aus der Modellbetrachtung, genauer aus dem Aufbau des Anionengitters. Da  $z$  der I 48zähligen Punktlage mit  $0,500$  angesetzt wurde, folgt daraus, daß  $z$  für die II 48zählige Punktlage den Wert  $0,750$  annimmt. Daher wurde eine statistische Gleichverteilung der Silberionen über die beiden 48zähligen Punktlagen mit den Parametern: I 48zählige Punktlage:  $x = 0,180$  und  $z = 0,500$ . II 48zählige Punktlage:  $x = 0,570$  und  $z = 0,750$  dieser Rechnung zugrunde gelegt.

Ergebnis: Der R-Wert schnellte auf  $0,499$  in die Höhe. Dies bedeutet, daß die beiden 48zähligen Punktlagen nicht symmetrisch zueinander sind und daß man bei der Veränderung der Parameter insgesamt fünf Parameter berücksichtigen muß, nämlich vier Silberparameter und einen Tellurparameter, wenn man von den Besetzungsfaktoren zunächst absieht.

Ausgehend von der Rechnung Nr. 14 wurde der Tellurparameter der 16zähligen Punktlage in kleinen Schritten unter Beibehaltung aller übrigen Parameter und Punktlagen mitsamt Besetzungsfaktoren verändert. Das Ergebnis ist in der Tabelle 8 zu sehen.

Tab. 8: Veränderung des Tellurparameters

|     |       |       |       |       |       |       |       |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $x$ | 0,121 | 0,123 | 0,125 | 0,126 | 0,127 | 0,128 | 0,129 |
| R   | 0,325 | 0,308 | 0,299 | 0,297 | 0,296 | 0,297 | 0,299 |

Auch hier liegt das R-Wertminimum wieder bei  $x = 0,127$ .

Nachdem die Veränderung des Tellurparameters nur eine winzige Verbesserung des R-Wertes nach sich zog, wurden noch einige andere Rechnungen durchgeführt, die bei der Erörterung des bisherigen Modells zur Sprache kamen. Die Silberionen wurden bis-

her nach den häufigen Bindungsabständen in die Tetraeder eingebaut, wobei die Mittelpunkte näherungsweise errechnet wurden. Da nun der genaue Tellurparameter vorliegt, wurden mit diesem verfeinerten Tellurparameter die Mittelpunkte von Tellurtetraedern ermittelt. Auf diese Mittelpunkte wurden dann Silberionen gesetzt. Damit sollte einerseits geprüft werden, ob die Mittelpunkte der einzelnen Tellurtetraeder durch eine 48zählige Punktlage miteinander gekoppelt sind, so daß sie, wenn dies zutrifft, alle durch eine Besetzung der 48zähligen Punktlage beschrieben werden können, oder ob eine mehrfache Besetzung der 48zähligen Punktlage erforderlich ist.

Zusätzlich sollte damit kontrolliert werden, wieweit die angenommenen Werte von den Mittelpunkten abweichen und in welcher Richtung und wie stark sie also verändert werden müssen. Da die 48zählige Punktlage die Parameter  $xxz$  aufweist, muß sich also für den Mittelpunkt, für den Fall, daß man die Mittelpunkte durch eine 48zählige Punktlage wiedergeben kann, ebenfalls ein Koordinatentripel  $xxz$  oder ein höhersymmetrisches ergeben. Denkbar ist auch, daß für die Beschreibung der Tetraedermittelpunkte nicht die 48zählige, sondern die 96zählige Punktlage mit  $xyz$  herangezogen werden muß.

Der Tellurtetraedermittelpunkt ist dadurch gekennzeichnet, daß er von allen vier Eckpunkten den gleichen Abstand hat. Sind seine Koordinatenwerte  $x$ ,  $y$  und  $z$ , so errechnet sich die Entfernung  $d$  des Mittelpunktes vom Eckpunkt, z.B. im Falle des Tellurtetraeders mit den Koordinatenwerten  $(0,873; 0,627; 0,373) = \text{Nr. 1}$ ,  $(0,627; 0,873; 0,373) = \text{Nr. 2}$ ;  $(0,750; 0,750; 0,750) = \text{Nr. 3}$ ;  $(0,500; 0,500; 0,500) = \text{Nr. 4}$ ; zu:

$$d^2 = (0,873 - x)^2 + (0,627 - y)^2 + (0,373 - z)^2$$

$$d^2 = (0,627 - x)^2 + (0,873 - y)^2 + (0,373 - z)^2$$

$$d^2 = (0,750 - x)^2 + (0,750 - y)^2 + (0,750 - z)^2$$

$$d^2 = (0,500 - x)^2 + (0,500 - y)^2 + (0,500 - z)^2$$

Aus diesen vier Gleichungen wurden  $x$ ,  $y$  und  $z$  des Tetraedermittelpunktes ausgerechnet.

Ergebnis:  $x = 0,677$ ;  $y = 0,677$ ;  $z = 0,521$

Zusätzlich zu diesem Tellurtetraeder wurden noch die Mittelpunkte zweier weiterer Tetraeder b und c errechnet. Der Tellurtetraeder b besteht aus den Tellurionen Nr. 4 und Nr. 3 und aus den Tellurionen mit den Koordinaten (0,627; 0,373; 0,873) und (0,873; 0,373; 0,627). Seine Mittelpunktskoordinaten belaufen sich auf:  $x = 0,677$ ;  $y = 0,521$ ;  $z = 0,677$ .

Der Tetraeder c setzt sich aus den Tellurionen Nr. 4 und den Tellurionen mit den Koordinaten: (0,750; 0,250; 0,250); (0,873; 0,627; 0,373); (0,627; 0,627; 0,127) zusammen. Seine Mittelpunktskoordinaten sind:  $x = 0,677$ ;  $y = 0,479$ ;  $z = 0,323$ .

Setzt man die  $x$ ,  $y$  und  $z$  Werte, die man für den Mittelpunkt des Tetraeders a erhält, in die 48zählige Punktlage ein, so ergeben sich daraus auch die Mittelpunkte der Tetraeder b und c. Somit werden alle Tetraedermittelpunkte durch die 48zählige Punktlage wiedergegeben, und die 96zählige Punktlage braucht zur Beschreibung dieser Mittelpunkte nicht verwendet zu werden.

17) Die nächste Rechnung bestand darin, zu überprüfen, ob nicht durch die genaue Besetzung der Tetraedermittelpunkte durch die I 48zählige Punktlage

a) eine größere Annäherung an die Wirklichkeit erreicht wird.

$x_{Te}$  blieb bei 0,127. Die Koordinaten der II 48zähligen Punktlage blieben unverändert.

Ergebnis: Der R-Wert stieg auf 0,365.

b) Um die Besetzung der Tetraedermittelpunkte auch durch die Silberionen der II 48zähligen Punktlage ausschließen zu können, wurde der Mittelpunkt des Tetraeders d, dessen Tellurionen die Koordinaten haben: (0,627; 0,373; 0,873); (0,373; 0,627; 0,873); (0,500; 0,500; 0,500); (0,750; 0,750; 0,750) errechnet und in die II 48zählige Punktlage eingesetzt.

Die Mittelpunktswerte lauten:  $x = 0,573$ ;  $y = 0,573$ ;  $z = 0,729$ .

Ergebnis:  $R = 0,406$  (Die Parameter der I 48zähligen Punktlage betrugen in dieser Rechnung:  $x = 0,180$ ;  $z = 0,500$ .)

Die Tabelle 9 gibt eine Übersicht über die verschiedene Besetzung der Tetraedermittelpunkte durch die 48zähligen Punktlagen.

Tab. 9:

|           | I 48                      | II 48                     | $x_{Te}$ | R-Wert |
|-----------|---------------------------|---------------------------|----------|--------|
| Parameter | x = 0,180<br>z = 0,500    | Tetraeder-<br>mittelpunkt | 0,127    | 0,406  |
| Parameter | Tetraeder-<br>mittelpunkt | x = 0,570<br>z = 0,700    | 0,127    | 0,365  |
| Parameter | Tetraeder-<br>mittelpunkt | Tetraeder-<br>mittelpunkt | 0,127    | 0,417  |

Wie die beträchtliche Erhöhung des R-Wertes von 0,296 auf 0,365 und mehr zeigt, kann man davon ausgehen, daß die Silberionen nicht streng in den Tetraedermittelpunkten angeordnet sind. Es ist denkbar, daß die Silberionen in dieser Verbindung tetraedrisch von Tellurionen umgeben sind und daß die Silberionen in diesen Tellurtetraedern entweder auf eine Tetraederfläche hin verschoben sind oder aber daß der gleiche Fall vorliegt, wie ihn ENGERT bei  $AgGaTe_2-II^4$  beschreibt, nämlich daß ein Silberion, rechnerisch betrachtet, in vier Teilionen zerfällt, die sich in Richtung auf die vier Tetraederflächen hinbewegen und dann im Grenzfall trigonal-planar von Tellurionen koordiniert sind. Da die Lösung dieser Fragen immer eine zum Teil beträchtliche Erhöhung der Parameterzahl mit sich bringt, wurde wegen der verhältnismäßig geringen Anzahl von Pulverlinien darauf verzichtet, diese Fragen an Hand von Pulverdaten zu untersuchen, da die erhöhte Anzahl von unabhängigen Parametern eine nicht besonders genaue Ermittlung der Koordinatenwerte für die einzelnen Silberteilionen gestattet hätte. Aus diesem Grund konnten diese Möglichkeiten erst zu einem späteren Zeitpunkt geklärt werden, als nämlich zahlreiche Daten des automatischen Einkristalldiffraktometers zur Verfügung standen.

Als die Strukturermittlung aus Pulverdaten dieses Stadium erreicht hatte, war es doch noch gelungen, Einkristalle herzustellen. Aus diesem Grund wurde die Strukturermittlung aus Pulverdaten aufgegeben und mit Einkristalldaten fortgesetzt.

### 2.3. Fortführung der Strukturermittlung auf der Grundlage von Weissenberg - Einkristalldaten

Von einem Einkristall, der gut ausgebildete, glänzende Flächen aufwies, wurde mit  $\text{CuK}\alpha$  Strahlung eine Weissenbergaufnahme gemacht. Die Koordinaten der Reflexe auf dem Film wurden ausgemessen, und die mit Zirkel und Lineal übertragenen Reflexe ergaben dann das reziproke Gitter. Die Meßgenauigkeit betrug  $\pm 0,25$  mm. Die Stärke der Reflexe wurde mit einem Einkristallgraukeil gemessen. Der schwächste Reflex, der gerade noch sichtbar war, erhielt den Wert 1. Nicht beobachtete Reflexe gingen in die Rechnung mit der Intensität 0,5 ein. Die Kommazahlen der Intensitäten erklären sich daraus, daß die Reflexe zweimal gemessen wurden. Aus den beiden Messungen bildete man den Mittelwert. Die Reflexe wurden durchnummeriert und sind in der Tabelle A 10 aufgeführt.

Die Reflexe lassen sich gut in das reziproke Gitter einordnen. Abweichungen, die durch die Meßungenauigkeit bedingt sind, treten erst bei Reflexen mit hohen Indizes auf, weil sich die Meßungenauigkeit bei großen Winkeln besonders stark bemerkbar macht. Da die bisherigen Rechnungen von der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  ausgingen und es keinen Anlaß gab, diese Raumgruppe, die immerhin zum R-Wert von 0,296 geführt hatte, zu wechseln, gilt für die Strukturaktoren und damit auch für die Intensitäten:

$$|F(hkl)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})| = |F(\bar{h}kl)| = |F(h\bar{k}l)| = |F(hk\bar{l})|$$

Daraus folgt, daß  $|F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})| = |F(\bar{h}kl)|$  und hieraus wiederum ergibt sich, daß  $|F(hkl)| = |F(\bar{h}\bar{k}l)|$

Wie die Tabelle A 10 zeigt, weichen symmetrisch gleichwertige Reflexe hinsichtlich der Intensitäten zum Teil erheblich voneinander ab. Diese Abweichungen haben ihre Ursache:

- 1) in dem Vorliegen von schweren Elementen, z.B. von Ag und insbesondere Te, die zu starker Absorption Anlaß geben und
- 2) in der unregelmäßigen Kristallgestalt, die sich besonders stark bei  $\text{CuK}\alpha$  Strahlung auswirkt. Der Röntgenstrahl legt je nach der Lage des Kristalls einen verschieden langen Weg zurück und wird dadurch verschieden stark geschwächt.

Um diesen Mangel auszugleichen, wurde der Mittelwert aus  $I(hkl)$  und  $I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$  gebildet und dieser Mittelwert ging in die Rechnung ein. Abbildung Nr. 8 (folgende Seite) zeigt das reziproke Gitter der Weissenbergaufnahme nach der Umzeichnung.

Die Deutung des umgezeichneten reziproken Gitters gelang unter Zugrundelegung der schon bekannten Tatsache, daß es sich

- a) um ein kubisch flächenzentriertes Gitter handelt und
- b) indem man sich die Kenntnis der Winkel, die die einzelnen Netzebenen im kubischen Gitter miteinander bilden, zunutze machte.<sup>6</sup>

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Indizierung des reziproken Gitters ergibt sich daraus, daß die Gitterkonstante, die man aus Reflexen des reziproken Gitters errechnet, mit der schon bekannten Gitterkonstante des kubisch flächenzentrierten Gitters übereinstimmen muß, wenn richtig indiziert wurde. Der Abstand eines Reflexes im reziproken Gitter vom Nullpunkt errechnet sich aus der Gleichung

$$d^{*2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2}$$

Man mißt also den Abstand des betreffenden Reflexes und errechnet daraus entweder  $a^*$  und damit  $a$ , wenn  $h$  bekannt ist oder umgekehrt. Da in der Originalzeichnung  $\frac{1}{\lambda} \hat{=} 10 \text{ cm}$ , ergibt sich:  
 $1 \text{ cm} \hat{=} 0,064913 \frac{1}{\text{\AA}}$

- 1) In der Originalzeichnung war der Reflex Nr. 44 auf der Gittergerade  $d$  15,9 cm vom Nullpunkt entfernt. Diese Entfernung entspricht 12 Einheiten. Unter der Annahme, daß es sich bei dieser Netzebene  $d$  um die  $[001]$  Achse handelt, kann man schreiben:

$$(15,9 \cdot 0,064913)^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2}$$

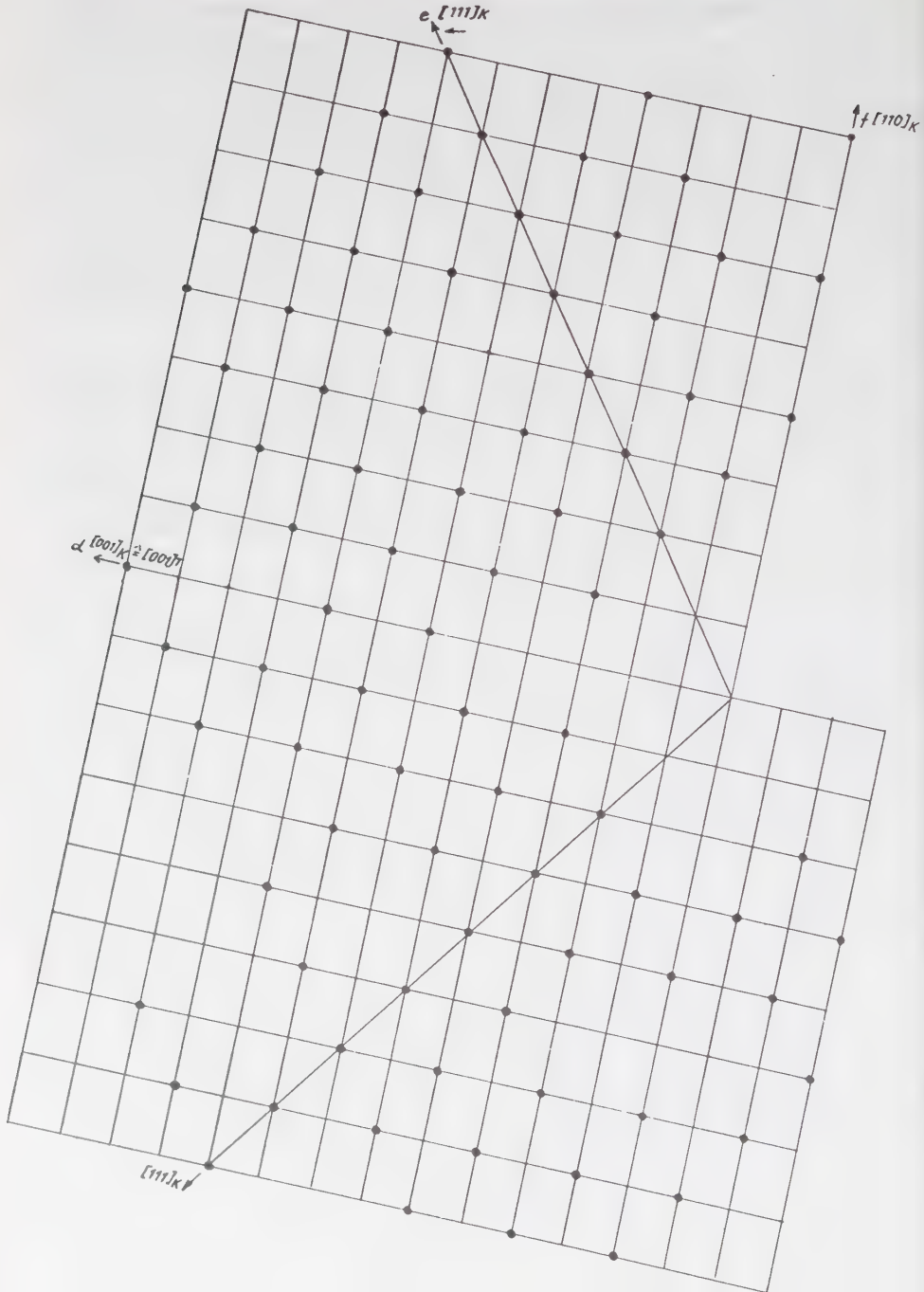
Da die  $c$ -Achse angenommen wurde, sind  $h = 0$  und  $k = 0$ .

Daraus errechnet sich  $c = \frac{1}{c^*} = 11,62 \text{ \AA}$

Dies entspricht innerhalb der Meß- und vor allem der Zeichengenauigkeit des reziproken Gitters der Achse der kubischen Zelle, wie sie aus Pulverdaten gewonnen wurde:

$$c_{\text{kub. Pulver}} = 11,545 \text{ \AA}$$

Abb. 8: Reziprokes Gitter der Weissenbergaufnahme



- 2) Die zur c-Achse senkrecht stehende Gittergerade f wird in der Zeichnung als Flächendiagonale erkannt. In diesem Fall muß sich für den kubischen Fall die gleiche Achse errechnen wie unter Nr. 1. Um dies zu überprüfen, wurde der Abstand des Reflexes Nr. 17, der acht Einheiten vom Nullpunkt entfernt ist, gemessen. Er betrug in der Originalzeichnung 14,95 cm. Da der Reflex acht Einheiten vom Nullpunkt entfernt liegt, muß es sich bei ihm, wenn es sich um die Flächendiagonale handelt, um den Reflex (880) handeln. Daher gilt:

$$(14,95 \cdot 0,064913)^2 = 64a^{*2} + 64b^{*2} \quad b^* = a^*, \text{ da kubisches System}$$

$$\text{Daraus: } a = \frac{1}{a^*} = 11,65 \text{ \AA}$$

Auch hier zeigt die Rechnung, daß die betreffenden Gittergeraden richtig erkannt wurden und somit die Indizierung richtig ist, denn das Ergebnis stimmt innerhalb der Meßgenauigkeit und vor allem der Zeichengenauigkeit mit den schon bekannten Werten der kubischen Achse überein.

- 3) Ein weiterer wichtiger Beweis für die Richtigkeit der Indizierung des reziproken Gitters beruht darauf, daß es sich bei der Gittergeraden e um die kubische Raumdiagonale handelt. Diese Raumdiagonale bildet mit der Achse einen Winkel von  $54,73^\circ$ , aufgrund dessen die Gittergerade d als kubische Achse erkannt werden konnte. Der Reflex Nr. 31, der sieben Einheiten vom Nullpunkt entfernt liegt, muß demnach die Indizierung (777) bekommen. Aufgrund dieser Indizierung muß sich die gleiche kubische Achse errechnen lassen wie bei den beiden anderen vorhergehenden Rechnungen. Der Abstand des Reflexes Nr. 31 vom Nullpunkt betrug in der Originalzeichnung 16,0 cm. Daraus errechnet sich:

$$(16,0 \cdot 0,064913)^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} \quad (h=k=l=7)$$

$$a = \frac{1}{a^*} = 11,67 \text{ \AA}, \text{ was in befriedigender Übereinstimmung mit der schon bekannten Achse steht.}$$

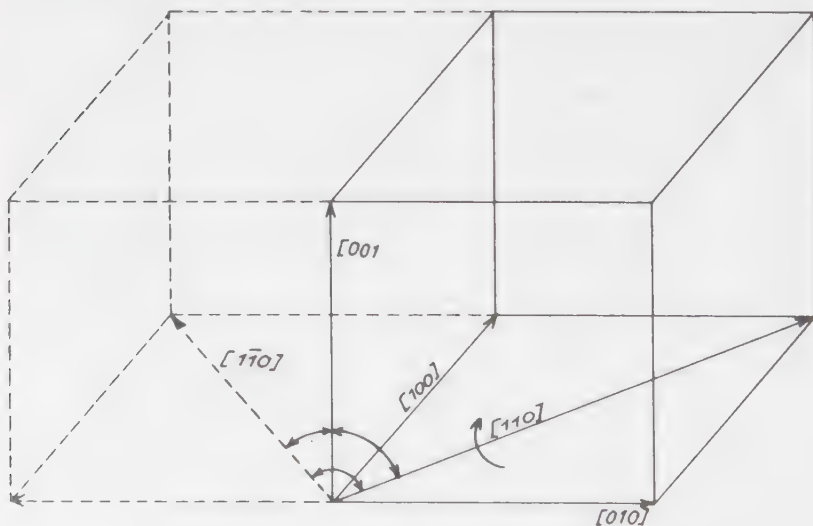
Eine bessere Übereinstimmung ist nicht zu erwarten, da Einkristalldaten aufgrund von Absorption und vor allem aufgrund von Umzeichnungsfehlern immer ungenauer sind als Pulverdaten,

deren einer Vorzug eben darin besteht, daß sie eine sehr genaue Gitterkonstante liefern.

Die aufgrund der drei Beweise erfolgte Indizierung der Reflexe des reziproken Gitters führten zum Nachweis weiterer Reflexe, die nicht auf der Pulveraufnahme unterschieden werden konnten, da sie mit anderen Reflexen zusammenfallen. So konnte z.B. der Reflex (006) = Nr. 28 eindeutig nachgewiesen werden. Das Vorhandensein dieses einen Reflexes wiederum gestattet es, die Raumgruppe  $F 4_1 32$ , die für alle beobachteten (h00)-Reflexe  $h = 4n$  vorschreibt, auszuschließen.

Die Indizierung des reziproken Gitters führte ferner zu der Erkenntnis, daß der Kristall bei der Weissenbergaufnahme nicht um eine Achse gedreht wurde, denn das reziproke Gitter liefert keine (hk0)-Projektion, sondern eine (hhl)-Projektion. Diese (hhl)-Projektion beweist, daß der Kristall um eine Flächendiagonale gedreht wurde.

Die Abbildung 9 veranschaulicht die Entstehung der (hhl)-Projektion. Sie zeigt eine kubische Elementarzelle, deren angrenzende Nachbarzelle schraffiert gezeichnet ist.



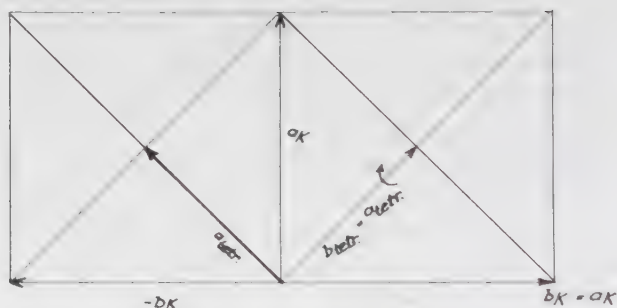
Dreht man den Kristall bei der Weissenbergaufnahme, z.B. um  $[100]$ , so erhält man das verzerrte reziproke Gitter der  $(c^*b^*)$  Ebene, das durch die Umzeichnung entzerzt wird. Analog erhält man, wenn man den Kristall um die Gittergerade  $[110]$  dreht, das reziproke Gitter, dessen eine Achse der reziproke Wert der Flächendiagonale und dessen andere Achse die  $c^*$ -Achse ist. Beide Achsen bilden miteinander einen Winkel von  $90^\circ$ , wie auch das umgezeichnete und damit entzerzte reziproke Gitter beweist. Die Rechnung liefert für die Flächendiagonale nicht den Wert  $a_{\text{kub}}\sqrt{2}$ , sondern  $\frac{a}{2}\sqrt{2}$ . Dies beweist, daß es sich hier um ein flächenzentriertes Gitter handelt, denn durch die Flächenzentrierung wird die Identitätsperiode halbiert.

Obwohl die Intensitäten aller Reflexe gemessen worden waren, konnte die Strukturbestimmung mit diesen Intensitäten nicht fortgeführt werden, da es sich hierbei um eine  $(hhl)$ -Projektion handelte. Alle Programme, in die man Intensitäten einlas, benötigten, um die Intensitäten in Strukturfaktoren umwandeln zu können, den Schichtlinienwinkel  $\mu$ . Im vorliegenden Fall hat die Gesamtheit der verwendeten Reflexe nicht wie bei einer gewöhnlichen Schichtlinienaufnahme, z.B. der 1. Schichtlinie, einen einheitlichen Schichtlinienwinkel  $\mu$ , sondern die Reflexe zerfallen in mehrere mehr oder weniger kleine Gruppen, die jeweils einer anderen Schichtlinie angehören und daher verschiedene Schichtlinienwinkel  $\mu'$  haben. Alle Programme sind so abgefaßt, daß immer nur Reflexe einer Schichtlinie berechnet werden können.

Die Lösung dieser Schwierigkeit bestand darin, eine Schichtlinie zu finden, der alle Reflexe angehören, so daß sie alle über den gleichen Schichtlinienwinkel  $\mu$  verfügen. Zu diesem Zweck muß die kubische Zelle tetragonal aufgestellt werden. Die  $c$ -Achse der kubischen Zelle bleibt auch die  $c$ -Achse der tetragonalen Zelle.

Abbildung 10 zeigt die Lage der beiden Gitter.

Abb. 10:



Die c-Achse beider Zellen ragt aus der Zeichenebene heraus und ist deshalb nicht sichtbar.

$$a_{\text{tetr.}} = \frac{a_{\text{kub}}}{2} \sqrt{2} = 8,163 \text{ \AA}$$

Der Zeichnung entnimmt man, daß die tetragonale a-Achse genau der halben Identitätsperiode der kubischen Flachendiagonale ist, um die bei der Weissenbergaufnahme gedreht wurde. Der Pfeil gibt an, um welche Achse (Gittergerade) bei der Weissenbergaufnahme gedreht wurde.

Man sieht ferner, daß das reziproke Gitter, das man bei der Weissenbergaufnahme erhielt, als tetragonale (h0l)-Projektion angesehen werden kann, wenn man die Zelle tetragonal aufstellt. Auf diese Weise bekommen alle Reflexe den Schichtlinienwinkel  $\mu = 0$ , und die Einheitlichkeit ist hergestellt. Die Indizes der Reflexe erhält man dadurch, daß man im reziproken Gitter die Gittergerade f zur tetragonalen a-Achse macht, d.h. aus den kubischen (hh0)-Reflexen werden die tetragonalen (h00)-Reflexe. Die Intensitäten bleiben natürlich unverändert.

Aus den tetragonal indizierten Reflexen wurden mit Hilfe des Intensitäten-Programmes die Strukturfaktoren ausgerechnet. Da alle Programme jedem gemessenen Strukturfaktor einen berechneten Wert gegenüberstellen, wurden, damit ein solcher Wert ausgerechnet werden kann, nur die Lagen der Germaniumatome eingelesen, da man die berechneten Strukturfaktoren nicht benötigte.

Die auf diese Weise ermittelten Strukturfaktoren stellen kennzeichnende Größen für den Aufbau des Kristallgitters dar und ändern sich nicht, wenn man die Indizes ändert, d.h. man kann die tetragonalen Indizes wieder in die kubischen überführen und den Wert der Strukturfaktoren, der aus der tetragonalen Aufstellung errechnet wurde, den kubisch indizierten Reflexen zuordnen.

Der nächste Schritt bestand nun darin, die Parameter der Punktlagen, wie sie sich aus der Rechnung Nr. 14 mit dem R-Wertminimum von 0,299 ergaben, innerhalb sinnvoll weiter Grenzen in Schritten von 0,005 zu verändern, um zu sehen, ob sich der R-Wert mit der nun beinahe doppelten Anzahl von Reflexen nicht weiter senken läßt und andererseits das Modell an Hand von Einkristalldaten zu überprüfen. Ausgehend von den Parametern  $x = 0,180$  und  $z = 0,500$  der I 48zähligen Punktlage,  $x = 0,570$  und  $z = 0,700$  der II 48zähligen Punktlage,  $x_{Te} = 0,127$  und einer statistischen Gleichverteilung der Silberionen über beide Punktlagen erhielt man ein scharfes R-Wertminimum bei den Parametern, die in der Tabelle 11 aufgeführt werden.

Tab. 11: Minimumskordinaten aus Weissenbergdaten ausgerechnet.

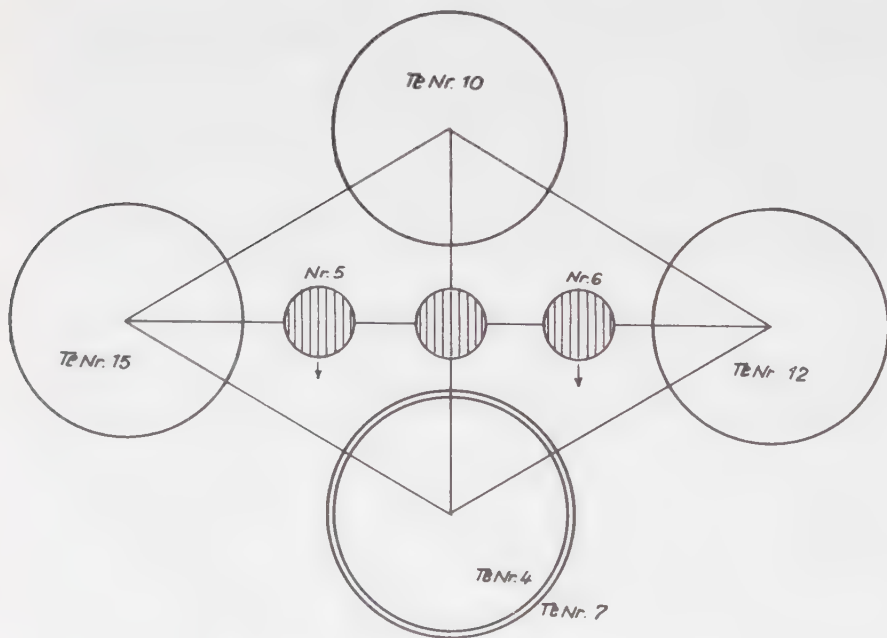
| Parameter | Punktlagen                 |                            |             |        |
|-----------|----------------------------|----------------------------|-------------|--------|
|           | I 48                       | II 48                      | $x_{Te}$    | R-Wert |
|           | $x = 0,170$<br>$z = 0,490$ | $x = 0,570$<br>$z = 0,700$ | $x = 0,127$ | 0,332  |

Der Unterschied hinsichtlich des R-Wertminimums aus Pulverdaten erklärt sich durch die unregelmäßige Kristallgestalt und der damit verbundenen verschiedenen Weglänge, die der Röntgenstrahl nach der Reflexion an der symmetrisch gleichwertigen Netzebene zurücklegen muß. Dieses Hindernis gibt es bei der Pulveraufnahme nicht, da symmetrisch gleichwertige Reflexe zusammenfallen. Die Minimumskordinaten bestätigen das Modell, so wie es sich aus den Pulverdaten ergab. Somit führen zwei unabhängige Datensätze zum gleichen Ergebnis.

Abgesehen von der Übereinstimmung der Parameter, die man einmal

aus Pulverdaten und das andere Mal aus Weissenbergeinkristall-  
daten bekam, machte es der noch verhältnismäßig hohe R-Wert  
notwendig, weitere Überlegungen anzustellen. Daher wurden das  
Modell, die Ergebnisse der vorangegangenen Parameterveränderun-  
gen und der vorausgegangenen Strukturvorschläge einer ausführ-  
lichen Untersuchung unterzogen.

Abbildung 11 gibt die Seitenansicht zweier flächenverknüpfter  
Tellurtetraeder wieder. Die Tellurionen sind durch Kreise, die  
Silberionen durch schraffierte Kreisflächen dargestellt. Auf-  
grund dieser Seitenansicht fallen zwei Tellurionen zusammen,  
was durch zwei konzentrische Kreise ausgedrückt ist.



Betrachtet man die beiden flächenverknüpften Tellurtetraeder  
der Abbildung 11, deren Tellurionen die Koordinaten  $(00\frac{1}{2})$   
= Nr. 15;  $(\frac{3}{8}\frac{1}{8}\frac{3}{8})$  = Nr. 7;  $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4})$  = Nr. 10;  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  = Nr. 12;  
 $(\frac{1}{8}\frac{3}{8}\frac{3}{8})$  = Nr. 4 haben, so bemerkt man, daß die beiden Tetraeder  
mit Silberionen der gleichen, hier 148zähligen Punktlage, be-  
setzt sind. Diese Besetzung ist jedoch nicht so aufzufassen,

daß in diesem und in den analogen flächenverknüpften Tetraedern mit Sicherheit jeweils zwei Silberionen anzutreffen sind, sondern jeweils mit mehr oder weniger großer Wahrscheinlichkeit, die mit dem statistischen Besetzungsfaktor zunimmt, besetzen die Silberionen gleichzeitig die beiden Tetraeder. Je größer der Besetzungsfaktor, um so größer ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß man an den betreffenden Stellen der 48zähligen Punktlage auch tatsächlich Silberionen vorfindet. Die statistische Verteilung der Silberionen über eine große Anzahl flächenverknüpfter Tetraederlücken legt zusammen mit den kurzen Ag-Ag Abständen (vgl. Strukturbeschreibung) die Vermutung nahe, daß die Silberionen nicht auf bestimmten Gitterplätzen fixiert, sondern im Anionengitter relativ leicht beweglich sind. Die sich aus einer solchen Beweglichkeit ergebenden Probleme hat G.ENGERT in seiner Dissertation<sup>7</sup> erläutert. Er schreibt, als er auf die Verteilung des Silbers in  $\text{AgGaTe}_2$ -II, das ebenfalls statistisch verteilt ist, zu sprechen kommt: "Bei der Strukturbestimmung von Phasen mit delokalisierten Kationen ergibt sich eine prinzipielle Schwierigkeit: Da die Kationen im starren Anionengerüst eine hohe Beweglichkeit haben, ist die röntgenographische Beschreibung der tatsächlich vorliegenden physikalischen Verhältnisse mit Hilfe von Raumkoordinaten  $x$ ,  $y$ ,  $z$  problematisch. Die Fixierung der beweglichen Ionen auf Gitterpunkte durch Heranziehung einer oder mehrerer Punktlagen kann nur eine schlechte Näherung darstellen. Eine Möglichkeit besserer Beschreibung ist gegeben, wenn man auch die auftretenden Zwischenzustände beim Platzwechsel der Kationen mit Hilfe von geeigneten Punktlagen beschreibt. So kann man etwa alle Kationenpositionen berücksichtigen, die sich ergeben, wenn ein Ion aus einer Tetraederlücke in die benachbarte flächenverknüpfte Tetraederlücke überwechselt."

Da eine statistische Verteilung vorliegt, ist es möglich, daß einer der beiden flächenverknüpften Tellurtetraeder leer und der andere besetzt ist. Daher hat nun das Silberion die Möglichkeit, in den leeren Tellurtetraeder überzuwechseln und damit einen leeren Tetraeder zu hinterlassen, in den wiederum ein Silberion aus einem anderen Tetraeder eindringen kann. Bei diesem Platzwechsel muß das Silberion durch die Dreiecksfläche,

die von den Tellurionen Nr. 7, 4 und 10 gebildet wird, hindurchtreten. In diesem Fall bekommt der auftretende Übergangszustand des Silberions beim Übertritt aus dem vollen in den leeren Tetraeder trigonal-planare Koordination, wenn sich das Silberion in der Dreiecksfläche befindet. Um der Möglichkeit eines solchen Platzwechsels durch die Dreiecksfläche hindurch Rechnung zu tragen, ist es erforderlich, daß man eine weitere Punktlage einführt, welche eine Stelle in der Dreiecksfläche zu besetzen gestattet und diese dann mit Silber besetzt. Da die Silberionen in den flächenverknüpften Tetraedern als Koordinaten  $xxz$  haben, muß dies eine Punktlage sein, bei der  $x$  und  $y$  gleich groß sind. Für die Positionen, wie sie von den Silberionen der I 48zähligen Punktlage eingenommen werden  $(0,170; 0,170; 0,490) = \text{Nr. 5}$  und  $(0,330; 0,330; 0,490) = \text{Nr. 6}$ , kommt als zusätzliche Punktlage nur 24 g mm in Frage. Angesichts einer solchen statistischen Verteilung, deren Eigenart es ist, daß man nicht mit Sicherheit sagen kann, wo genau sich die Silberionen befinden, spricht man besser von einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Silberions. Für den Grenzfall, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zu einer Aufenthaltssicherheit wird, wird der Besetzungsfaktor gleich 1.

Im Falle einer Delokalisierung von Silberionen über die I 48zählige Punktlage, muß man daher mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Silberionen zwischen den Lagen der I 48zähligen Punktlage, die die beiden flächenverknüpften Tellurtetraeder besetzen, rechnen, was durch eine gestrichelte Kreislinie zwischen den beiden schraffierten Kreisen angedeutet ist. Die Besetzung der 24zähligen Punktlage wird auch noch dadurch nahe gelegt, daß man bei einer Veränderung des  $x$ -Parameters der I 48zähligen Punktlage neben dem  $R$ -Wert Hauptminimum bei  $x = 0,170$  zwei kleinere Minima bei  $x = 0,240$  und bei  $x = 0,260$ , welche beide den gleichen Wert haben, die sich jedoch auf einem höheren Niveau als das Minimum bei  $x = 0,170$  befinden, antrifft. Was das Minimum bei  $x = 0,260$  angeht, so ist dieses mit dem Minimum bei  $x = 0,240$  symmetrisch gleichwertig, geht also aus dem Minimum bei  $x = 0,240$  hervor. Es hat also in diesem Zusammenhang keine Bedeutung.

Aufgrund dieser Überlegungen wurde daher die 24zählige Punktlage 24 g mm eingeführt und mit vier Silberionen besetzt. Als Parameter wurde der Mittelpunkt des Dreiecks, das von den Tellurionen Nr. 4, 7 und 10 gebildet wird, eingesetzt. Er beträgt:  $z = 0,500$  für  $x_{Te} = 0,125$ . Es wurde also bewußt trigonal-planare Koordination angenommen. 12 Silberionen verteilen sich auf die I 48zählige und 16 auf die II 48zählige Punktlage. Ergebnis:  $R = 0,317$  (= Rechnung Nr. 18).

Nachdem die Einführung der 24zähligen Punktlage eine Verringerung des R-Wertes brachte, wurden die gleichen Überlegungen auf die entsprechenden Silberionen der II 48zähligen Punktlage angewandt:

Als Dreiecksmittelpunkt des Tellurdreiecks, das von den Tellurionen Nr. 12 (0,500; 0,500; 0,500); Nr. 5 ( $\frac{5}{8} \frac{3}{8} \frac{7}{8}$ ); Nr. 13 ( $\frac{3}{8} \frac{5}{8} \frac{7}{8}$ ) gebildet wird, errechnet sich  $x = 0,500$ ;  $y = 0,500$ ;  $z = 0,750$ . (Es wurde hier wieder  $x_{Te} = 0,125$  angenommen, da die Einführung neuer Punktlagen den verfeinerten Tellurparameter verschiebt und  $x = 0,125$  eine gute Näherung darstellt.) Diese Koordinaten lassen sich durch die Punktlage 24 f mm beschreiben. Auch hier wurden auf diese 24zählige Punktlage vier Silberionen gesetzt, so daß für die II 48zählige Punktlage unter Beibehaltung der Besetzungsfaktoren der 24 g mm und I 48zähligen Punktlage 12 Silberionen übrig bleiben. Die Parameter der 24 g mm und der I 48zähligen Punktlage blieben bei dieser Rechnung unverändert.

Ergebnis:  $R = 0,335$  (Rechnung Nr. 19)

Wegen dieser Verschlechterung ist es unwahrscheinlich, daß sich Silberionen der II 48zähligen Punktlage in der Dreiecksfläche aufhalten. Aus diesem Grund wurde die 24zählige Punktlage f mm bei den weiteren Strukturvorschlägen weggelassen.

In der Rechnung Nr. 18 wurden auf das Geratewohl vier Silberionen auf die 24zählige Punktlage gesetzt. Um die wirkliche Besetzung herauszufinden, wurde unter Beibehaltung der Parameter in den folgenden Rechnungen die Anzahl der Silberionen auf den einzelnen Punktlagen verändert. Gleichzeitig wurde der x-Parameter der I 48zähligen Punktlage in Schritten von 0,005 Einheiten verändert.

Tabelle 12 gibt eine Übersicht über die Besetzung der einzelnen Punktlage mit Silberionen und dem sich daraus ergebenden R-Wert.

| Nr. | 24 g mm                       | I 48 | II 48 | R-Wert | Minimumsparameter<br>der I 48 Punktlage |
|-----|-------------------------------|------|-------|--------|-----------------------------------------|
| a   | 5                             | 11   | 16    | 0,320  | $x = 0,170$                             |
| b   | 3                             | 13   | 16    | 0,318  | $x = 0,175$                             |
| c   | gleichmäßige stat. Verteilung |      |       | 0,322  | $x = 0,175$                             |
| d   | -                             | 14   | 18    | 0,338  | $x = 0,170$                             |
| e   | -                             | 15   | 17    | 0,335  | $x = 0,170$                             |
| f   | -                             | 17   | 15    | 0,330  | $x = 0,170$                             |
| g   | -                             | 18   | 14    | 0,328  | $x = 0,170$                             |

Die Rechnungen zwischen den Rechnungen der Nummern a und b sowie e und f sind in früheren Rechnungen enthalten. Sie wurden daher in der Tab. 12 nicht mehr aufgeführt.

Die Rechnungen Nr. d, e, f und g zeigen, daß die R-Wertsenkung der Rechnung Nr. 18 nicht allein darauf zurückzuführen ist, daß auf der I 48zähligen Punktlage weniger Silberionen verteilt sind, sondern daß eben die Anordnung der Silberionen, wie sie durch die 24zählige Punktlage g mm bedingt wird, entscheidend zur Verbesserung des R-Wertes beiträgt. Aus der Tabelle Nr. 12 geht ebenfalls hervor, daß ungeachtet, welche Verteilung der Silberionen nun vorliegt, das Minimum des x-Parameters der I 48zähligen Punktlage stets den gleichen Wert annimmt. Die Abweichung von diesem Wert in den Rechnungen b und c ist in Anbetracht des geringen R-Wertunterschiedes von 0,2 % zu Rechnung a in diesem Zusammenhang, d.h. in diesem Stadium der Strukturermittlung, problemlos und kann daher vernachlässigt werden. Da die Veränderung der Besetzungsfaktoren keine Verbesserung des R-Wertes gegenüber Rechnung a zur Folge hat, kann man daraus schließen, daß die beste Verteilung der Silberionen bereits vorliegt. Insgesamt gesehen zeigen diese Rechnungen eine Konvergenz, d.h. die Parameter, die man als Ausgangsparameter wählte, liefern immer

R-Wertminima, wenn auch diese R-Wertminima mitunter deutlich höher liegen als das tiefste R-Wertminimum derjenigen Rechnung, von der man ausging, nämlich der Rechnung Nr. 18. Dies weist darauf hin, daß für den in diesem Zusammenhang noch etwas hohen R-Wert von 0,317 weder eine falsche Besetzung der Punktlagen oder gar andere Punktlagen noch andere Parameter verantwortlich gemacht werden können. Der Grund für den hohen R-Wert ist vielmehr entweder

- a) in einer noch nicht genügend genauen Verteilung der Silberionen zwischen der 24zähligen Punktlage einerseits und der I 48zähligen andererseits oder
- b) was wahrscheinlicher ist, in den mitunter stark abweichenden Intensitäten symmetrisch gleichwertiger Reflexe der Weissenbergaufnahme zu suchen.

Aus diesem Grund wurde zunächst noch geprüft, ob sich nicht noch ein tieferes R-Wertminimum ergibt, wenn man die Silberionen zwischen der I 48zähligen und der 24zähligen Punktlage genauer verteilt. Da die Rechnungen Nr. 18 und die Rechnungen der Tabelle 12 ergeben haben, daß ein Minimum auftritt, wenn das Verhältnis der Silberionen auf der I 48zähligen und der 24zähligen Punktlage 3:1 ist, wurde dieses Verhältnis für die folgenden Rechnungen beibehalten.

Tabelle 13 gibt die Ergebnisse einer verfeinerten Aufteilung der Silberionen auf die einzelnen Punktlagen an unter gleichzeitiger Verfeinerung des Parameters  $x$  der I 48zähligen Punktlage in Schritten von 0,005 Einheiten.

|                                   | (I 48 + 24) | II 48 | R-Wert-<br>minimum | Minimumsparameter $x$<br>der I 48 Punktlage |
|-----------------------------------|-------------|-------|--------------------|---------------------------------------------|
| Anzahl<br>der<br>Silber-<br>ionen | 15          | 17    | 0,323              | 0,170                                       |
|                                   | 16          | 16    | 0,317              | 0,170                                       |
|                                   | 17          | 15    | 0,315              | 0,170                                       |
|                                   | 18          | 14    | 0,317              | 0,170                                       |
|                                   | 19          | 13    | 0,319              | 0,170                                       |
|                                   | 20          | 12    | 0,323              | 0,170                                       |

Der Tellurparameter betrug bei allen Rechnungen 0,125.

Auch hier führt die Veränderung des x-Parameters zu einem übereinstimmenden Wert und bestätigt damit die oben stehenden Schlußfolgerungen. Bevor nun auf die Versuche eingegangen wird, den Einfluß der unregelmäßigen Kristallgestalt auf die Intensität der Reflexe zu verringern oder ganz auszuschalten, sollen noch zwei andere Strukturvorschläge untersucht werden, die sich bei der Erörterung der bisherigen Ergebnisse zusammen mit der Betrachtung des Modells ergaben.

Da die Silberionen nicht fest im Gitter angeordnet sind, sondern sich statistisch über mehrere Punktlagen verteilen, konnte die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, ob nicht Spinellanteile im Kationengitter vorhanden sind, so daß sich das Kationengitter aus mehreren verschiedenen Teilgittern zusammensetzt. Zur Prüfung dieser Möglichkeit sei kurz noch auf das Spinellgitter eingegangen.

Die Spinelle kristallisieren in der Raumgruppe  $F_{\frac{4}{d}}^{\frac{1}{2}} \bar{3} \frac{2}{m} - O_h^7$ . Als Auslöschungsbedingungen kommen vor:  $h + k$ ,  $k + l$ ,  $(l + h) = 2n$ ; Okl:  $(k, l = 2n)$ ;  $k + l = 4n$ ; hhl:  $(l + h = 2n)$  (2)

Zu diesen Überlegungen wurde man ermutigt, da diese Raumgruppe aufgrund der bisher bekannten Auslöschungsgesetzen noch nicht ausgeschlossen werden konnte. In einem Spinell mit der Formel  $AB_2X_4$  (A = zweiwertiges Kation, B = dreiwertiges Kation, X = zweiwertiges Anion, z.B. S, Se, Te, O) bilden die Anionen eine kubisch dichteste Kugelpackung, in der die Kationen Tetraeder- und Oktaederlücken besetzen. Die Elementarzelle enthält 32 Anionen, die 64 tetraedrische und 32 oktaedrische Lücken bilden. Im normalen Spinell besetzen die A-Kationen acht möglichst weit voneinander entfernte tetraedrische Lücken und die B-Kationen 16 Oktaederlücken.

Legt man den Ursprung auf  $\bar{4} \frac{3}{2} m$ , so kommen für das Spinellgitter folgende Punktlagen in Betracht:

$$+ (000, 0\frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$$

$$\begin{aligned}
 8b: & + \left( \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4} \right) \\
 16c: & + \left( \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}, \frac{1}{8} \frac{3}{8} \frac{3}{8}, \frac{3}{8} \frac{1}{8} \frac{3}{8}, \frac{3}{8} \frac{3}{8} \frac{1}{8} \right) \\
 32e: & + (xxx, x\bar{x}\bar{x}) (\odot) \\
 & + \left( \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - x; \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + x \right) (\odot)
 \end{aligned}$$

Die Anionen besetzen die 32zählige Punktanlage. In einem idealen Spinell beträgt  $x = 0,375$ . Im normalen Spinell besetzen die A-Kationen die achtzählige und die B-Kationen die 16zählige Punktlage.

Zusätzlich zum normalen Spinell gibt es noch den inversen Spinell: Hier besetzen die Hälfte der B-Kationen die achtzählige, die A-Kationen und die andere Hälfte der B-Kationen die 16zählige Punktlage.

Darüber hinaus gibt es noch eine dritte Möglichkeit, nämlich, daß die A-Kationen und B-Kationen mehr oder weniger statistisch über 8b und 16c verteilt sind.

Wie man aus den Punktlagen sieht, kann keine der drei oben aufgeführten Möglichkeiten verwirklicht sein, da die 24 Koordinatentripel, die im Spinell von Kationen besetzt sind, in  $Ag_8GeTe_6$  ausschließlich von Anionen besetzt sind. Daher bleibt für eine Spinellanordnung nur eine 4. Möglichkeit übrig, die hier Antispinellgitter genannt sei, weil in diesem Gitter die Anionen und Kationen im Vergleich zum Spinell grundsätzlich ihre Plätze vertauscht haben. Auf den Punktlagen 8b und 16c sitzen die Telluranionen, während nur ein Teil der Kationen die Punktlage 32e mit  $x = \frac{3}{8}$  besetzt. Diese 32zählige Punktlage kommt in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  nicht vor. Die 32 Koordinaten dieser Punktlage können jedoch in  $F\bar{4}3m$  durch die doppelte Besetzung der 16zähligen Punktlage 16e  $3m$  mit  $x = \frac{3}{8}$  und  $x = \frac{7}{8}$  erzeugt werden. Diese beiden Parameter entsprechen dem idealen Parameter  $x = \frac{3}{8}$  der 32zähligen Punktlage 32e  $3m$ .

Diesem Strukturvorschlag liegt nun die Vorstellung zugrunde, daß sich die Silberionen gleichmäßig statistisch über die I 48zählige Punktlage mit  $x = 0,170$ ;  $z = 0,490$ ; die II 48zählige Punktlage mit  $x = 0,570$ ;  $z = 0,700$ ; die 24zählige Punktlage mit

$z = 0,500$  und die beiden 16zähligen Punktlagen verteilen.

Ergebnis: Der R-Wert stieg auf 0,391 (Rechnung Nr. 20).

Damit scheidet die Möglichkeit aus, daß das Antispinellgitter mit einem, wenn auch nur geringen Beitrag am Aufbau des Kationen-gitters beteiligt ist.

Eine weitere Möglichkeit der Verteilung der Silberionen besteht darin, daß diese die I 48zählige Punktlage mit  $x = 0,307$  und  $z = 0,492$  und die II 48zählige Punktlage mit  $x = 0,943$  und  $z = 0,758$  und die beiden 16zähligen Punktlagen mit  $x = 0,323$  und  $x = 0,907$  gleichmäßig statistisch besetzen. Dieser Strukturvor-schlag geht von der Annahme aus, daß das Tellur durch Silber ge-nauso eingeschlossen ist wie ein Gas in einem Gashydrat.<sup>10</sup> Je-doch schließt der R-Wert von 0,533 auch diese Möglichkeit aus (Rechnung Nr. 21). Schon in einem früheren Kapitel wurde der starke Verdacht geäußert, daß der in diesem Zusammenhang noch verhältnismäßig hohe R-Wert von 0,315 nicht auf fehlende oder falsche Strukturprinzipien, sondern einzig und allein auf die unregelmäßige Kristallgestalt zurückzuführen ist. Diese unregel-mäßige Kristallgestalt ist der Grund dafür, daß man aufgrund der starken Absorption, die man infolge des zahlreichen Vorhanden-seins von so schweren Atomen wie Te und Ag erwarten muß, für symmetrisch gleichwertige Reflexe stark unterschiedliche Inten-sitäten beobachtet. Um den starken Verdacht nun zur Gewißheit werden zu lassen, wurden die Koordinaten der beiden 48zähligen Punktlagen und der 24zähligen Punktlage sowie deren Besetzungs-faktoren, wie sie sich aus der Tabelle 13 für den R-Wert 0,315 ergaben, an Hand der Pulverintensitäten der Debye-Scherrerauf-nahme überprüft.

Tabelle 14 gibt die Minimumskordinaten der Weissenbergaufnahme wieder.

|        |                       |                        |                               |
|--------|-----------------------|------------------------|-------------------------------|
| I 48:  | x = 0,170   z = 0,490 | Besetzungs-<br>faktor: | 0,265 = 12,72 Ag <sup>+</sup> |
| II 48: | x = 0,570   z = 0,700 | Besetzungs-<br>faktor: | 0,312 = 14,96 Ag <sup>+</sup> |
| 24:    | z = 0,500             | Besetzungs-<br>faktor: | 0,177 = 4,24 Ag <sup>+</sup>  |
| 16(Te) | x = 0,125             |                        | Summe = 31,92 Ag <sup>+</sup> |
|        |                       |                        | Theorie: 32 Ag <sup>+</sup>   |

Bewahrheitet sich der Verdacht, so muß sich eine deutliche Senkung des R-Wertes unter 0,296 für die oben genannten Parameter und Besetzungsfaktoren ergeben, da bei der Pulveraufnahme wegen der Absorption die unterschiedlichen Intensitäten symmetrisch gleichwertiger Reflexe sich nicht auswirken.

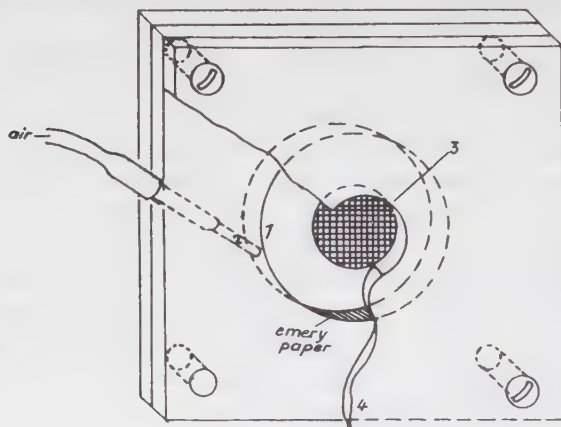
Ergebnis: Die Rechnung lieferte für  $x_{Te} = 0,127$  mit den oben stehenden anderen Parametern einen R-Wert von  $R = 0,200$  (= Rechnung Nr. 22).

Dies ist der bisher beste R-Wert überhaupt. Damit ist erwiesen, daß der R-Wert von 0,317 der Weissenbergaufnahme nur auf die stark abweichenden Intensitäten symmetrisch gleichwertiger Reflexe zurückzuführen ist und daß die Strukturparameter, die mit Hilfe der Weissenbergintensitäten ermittelt wurden, richtig sind. Sie bedürfen nur noch einer Verfeinerung.

Da sich Absorptionseinflüsse, die von der unregelmäßigen Kristallgestalt herrühren, rechnerisch nicht in den Griff bekommen lassen, hatte es keinen Sinn, mit diesen Intensitäten die Parameter weiter zu verfeinern. Um brauchbare Intensitäten zu bekommen, muß man entweder regelmäßig geformte Kristalle von vornherein zur Verfügung stehen haben oder aber, wenn dies nicht der Fall ist, Kristalle zu Kugeln schleifen. Kugelförmige Kristalle zeichnen sich von den anderen Kristallen vor allem dadurch aus, daß der Röntgenstrahl für symmetrisch gleichwertige Reflexe, wie z.B. (hkl) und ( $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ ) im Kristall stets den gleichen Weg zurück-

legt und daher Absorptionseinflüsse, die auf diesen Unterschied der Weglänge zurückzuführen sind, ausscheiden. Zu diesem Zweck wurde eine Kristallschleifmaschine, wie sie RIEKEL in seiner Dissertation angibt, angefertigt.<sup>8</sup>

Abbildung 12 zeigt die Kristallschleifmaschine.



#### Arbeitsweise:

Der unregelmäßig geformte Kristall wird in den zylinderförmigen Hohlraum 1 gegeben. In diesen Hohlraum mündet ein Rohr 2, durch das Luft oder Stickstoff in den Hohlraum geleitet wird und die wieder durch das Netz 3, dessen Maschen so klein sein müssen, daß der Kristall nicht herausschlüpfen kann, entweicht. Durch die einströmende Luft oder durch den einströmenden Stickstoff wird der Kristall im zylindrischen Hohlraum hin- und hergeschleudert, prallt an die Wand, spaltet hervorragende Kanten und Ecken ab und schleift sich dadurch ab. Bei (besonders) harten Kristallen kann man den Hohlraum noch mit Polierpapier (Schmirgelpapier) auskleiden. Man läßt so lange Luft oder Stickstoff einströmen, bis eine gute Annäherung an die Kugelgestalt erreicht wurde. Die ebene Kreisfläche des Zylinders ist mit einer durchsichtigen Kunststoffplatte 4 bedeckt, so daß man während des Schleifvorganges den Kristall stets beobachten kann. Die Kugeln, die man auf diese Weise erhielt, waren natürlich oberflächlich aufgeraut.

Die Kristalle, die man auf diese Weise zu Körpern schliff und

deren Gestalt der Kugelgestalt sehr nahe kam, zeigten nach der Anfertigung von Drehkristallaufnahmen, daß sie keine Beugungspunkte, sondern nur noch Beugungsringe besaßen. Dies bedeutet, daß die Behandlung in der Kugelmühle die Mosaikblöcke so durcheinander gewirbelt hatte, daß eine starke Fehlordnung eintrat, so daß man diesen Körpern die Einkristalleigenschaft weitgehend absprechen mußte. Auf jeden Fall waren sie für eine weitere Strukturermittlung, was insbesondere die Messung der Intensitäten anging, ungeeignet. Um die Erschütterungen beim Aufprall an die Wand auf ein unvermeidliches Mindestmaß zu mildern, wurde in einem zweiten Versuch die Innenwand des zylindrischen Hohlraums mit Schreibpapier bedeckt. Die Fehlordnung wurde zwar herabgesetzt, blieb jedoch immer noch zu hoch, um die Entstehung von brauchbaren Reflexen zuzulassen.

Wegen dieser Sprödigkeit der  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ -Kristalle mußte der Versuch, durch Abschleifen zu Kristallkugeln zu gelangen, um damit einwandfreie Reflexintensitäten messen zu können, aufgegeben werden.

Um einerseits Intensitäten von Reflexen, bei denen die Absorption nicht von der Kristallgestalt verschieden stark beeinflußt wird und andererseits eine  $(hk0)$ -Projektion, die man für weitere Auslöschungsgesetze, Fourier- und Pattersonprojektionen benötigte, zu bekommen, wurden zahlreiche Kristalle justiert und daraufhin untersucht, ob sie den oben genannten Bedingungen genügen. Die Kristalle wurden entweder optisch oder mit Hilfe von Drehkristall- und Schwenkaufnahmen justiert. Als Strahlung verwendete man  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung.

Als Ergebnis dieser zahlreichen Justierungen mußte man immer feststellen, daß der Kristall entweder um die Flächendiagonale oder um die Raumdiagonale, wie sie durch die Identitätsperioden von  $\frac{a}{2}\sqrt{2}$  und  $\frac{a}{2}\sqrt{3}$  zum Ausdruck kamen, gedreht wurde. Auch die Versuche, auf die optischen Justierungen zu verzichten und dafür den Kristall mit Hilfe von Drehkristall- und Schwenkaufnahmen, sozusagen "blind" zu justieren, brachte kein anderes Ergebnis, da diese Justiervverfahren keine Gewähr dafür bieten, daß man eine bestimmte Netzebene zum Äquator machen kann.

## 2.4. Auswertung von Pulverguinieraufnahmen

Nachdem dem Arbeitskreis eine Pulver-Guinierkammer zur Verfügung stand, wurden von einem  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  Pulver symmetrische und asymmetrische Rückstrahlaufnahmen und asymmetrische Vorstrahlaufnahmen hergestellt.

Das Guinierverfahren gehört zu den sogenannten fokussierenden Verfahren und liefert im Vergleich zu dem Debye-Scherrerverfahren erheblich schärfere Linien und damit auch Linien mit höherer Intensität. Es übertrifft das Debye-Scherrerverfahren hinsichtlich des Auflösungsvermögens, das beim Guinierverfahren den Wert von  $0,02^\circ$  erreicht, so daß Linien, die auf dem Debye-Scherrerrfilm dicht beieinander liegen und als eine Linie erscheinen, auf Guinierfilmen deutlich als zwei Linien und damit als zwei verschiedene Reflexe erkannt werden können. Aufgrund der Tatsache, daß die Substanz auf dem Probenträger in hauchdünner Schicht aufgetragen wird, wird die Absorption stark herabgesetzt, so daß sie praktisch nicht mehr zum Tragen kommt. Diese Eigenschaften zusammen mit der Erhöhung der Linienintensität machen das Guinierverfahren vorzüglich zum Nachweis von schwachen Linien neben starken geeignet. Darüberhinaus zeigt die Guiniermethode eine erheblich größere Nachweisempfindlichkeit gegenüber Fremdstoffen, die, abgesehen von einigen ungünstigen Fällen, mit etwa 0,1 % bei normaler Bestrahlungszeit angegeben werden kann.

Mit der Herstellung von Guinieraufnahmen wurden folgende Ziele verfolgt:

- 1) Die Guinierfilme sollten beweisen, ob die Achsen tatsächlich gleich groß sind und ob die Winkel auch wirklich  $90^\circ$  betragen. Abweichungen von einigen Hundertstel Angström hinsichtlich der Achsenlängen führen bei der Debye-Scherrermethode zu keiner Linienaufspaltung, sondern allenfalls nur zu einer (geringfügigen) Linienverbreiterung, die oft nicht als solche erkannt werden kann. Ebenso wenig machen sich die Abweichungen bei den Einkristallmethoden bemerkbar, da deren Genauigkeit noch kleiner ist als die Genauigkeit des Debye-Scherrerverfahrens. Eine so geringe Abweichung der Gitterkonstanten läßt sich jedoch mit der Guiniermethode leicht nachweisen. Sie gibt sich auf dem Film durch eine Linienaufspaltung zu

erkennen, die wegen des hohen Auflösungsvermögens noch Unterschiede in der Größenordnung von Tausendstel Angström deutlich sichtbar machen. Analoges gilt für die Winkel.

- 2) Da, wie schon erwähnt, die Linien viel schärfer sind als auf den Debye-Scherrerfilmen, lassen sie sich genauer ausmessen und damit läßt sich auch die Gitterkonstante genauer bestimmen, was besonders in Hinblick auf die Vermessung eines Kristalls mit dem automatischen Einkristalldiffraktometer von großer Bedeutung ist, da hier größte Genauigkeit verlangt wird.
- 3) Ferner sollte es möglich sein, noch viele schwache Reflexe, die auf dem Debye-Scherrerfilm wegen des starken Untergrundes und ihrer Linienbreite einerseits und der Absorption andererseits sichtbar zu machen. Diese Reflexe könnten zu zusätzlichen Auslöschungsgesetzen Anlaß geben und insbesondere die Frage klären, ob es nicht (hk0)-Reflexe gibt, für die  $h + k \neq 4n$  ist. Diese Bedingung würde zwei weitere Raumgruppen ausschließen.

Zur Auswertung wurden eine asymmetrische Vorstrahl- und eine asymmetrische Rückstrahlaufnahme, deren Winkelbereiche sich teilweise geringfügig überschneiden, herangezogen. In beiden Fällen wurde Germanium (Schuchardt; 99,999 %) als Eichsubstanz verwendet. Alle Linien wurden mit dem Koinzidenzmaßstab und einer Lupe ausgemessen.

#### Ergebnis der Auswertung:

Auf den beiden Filmen lassen sich weder  $\text{Ag}_2\text{Te}$  noch  $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$ , die bei der ersten Herstellung anfielen und die auch die in der Literatur beschriebene Verbindung verunreinigten, noch die Ausgangselemente nachweisen. Damit ist erwiesen, daß es sich um eine einheitliche Verbindung handelt, die keine nennenswerten Verunreinigungen enthält. Somit führten die gewählten Bedingungen beim Tempern zum Ziel. Darüberhinaus ließen sich keine Linienaufspaltungen beobachten, was die Gleichheit der Achsen bestätigt, denn auch nur eine sehr geringfügige tetragonale Verzerrung des kubischen Gitters, z.B. Abweichungen der Gitterkonstanten in der Größenordnung von einigen Tausendstel Angström, hätte zu einer Linienaufspaltung geführt.

Analoges gilt für die Winkel.

Das Guinierverfahren brachte aufgrund der erwähnten Eigenschaften noch eine stattliche Anzahl von zusätzlichen kubisch flächenzentriert indizierbaren Reflexen zum Vorschein, die auf den Debye-Scherrerfilmen nicht zu sehen waren, was auch darauf zurückzuführen ist, daß bei dem Guinierverfahren die Luftstreuung im Bereich  $2^\circ \leq \vartheta \leq 88^\circ$  praktisch keine Rolle spielt. Jedoch konnten mit diesen neuen Reflexen keine weiteren Auslöschungsbedingungen ausgeschlossen werden, so daß die beiden Raumgruppen noch immer als nicht unmöglich angesehen werden mußten. Angesichts der großen Anzahl der Reflexe auf den Guinierfilmen, die bis zu einem Winkel von  $75^\circ$  gemessen wurden und sich kubisch flächenzentriert indizieren ließen, konnte man dies als eine schöne Bestätigung für die kubische Flächenzentrierung ansehen.

#### Einfluß der Brechung auf die Gitterkonstante

Betrachtet man die große Anzahl von Reflexen der Tabelle 15, so fällt auf, daß sich die Werte der Gitterkonstante nur in der dritten Stelle nach dem Komma unterscheiden, wenn man von den ersten fünf Reflexen absieht, deren Abweichungen bis zu  $0,02 \text{ \AA}$  betragen. Diese Abweichungen werden mit zunehmendem  $\vartheta$  kleiner und können vom 5. Reflex ab schon der Meßungenauigkeit zugeschrieben werden. Nachdem also diese Abweichung systematisch ist und ein Absorptionseinfluß beim Guinierverfahren zu gering ist, um eine derartige Linienverschiebung hervorzurufen, wurde untersucht, ob die Brechung dafür verantwortlich gemacht werden kann. Dies geschah besonders unter dem Gesichtspunkt einer Verfeinerung der Gitterkonstante nach der Methode der kleinsten Quadrate, bei der, um größtmögliche Genauigkeit zu erzielen, die Gitterkonstanten mit nur geringen Abweichungen voneinander eingegeben wurden.

Aufgrund der Brechung ist die Wellenlänge im Kristall und in der Luft etwas verschieden. Das diesen systematischen Fehler korrigierende Braggsche Gesetz lautet daher nach SAGEL:<sup>9</sup>

$$2d \left( 1 - \frac{\delta}{\sin^2 \vartheta} \right) \sin \vartheta = n \cdot \lambda$$

$\delta$  ist dabei mit dem Brechungsindex  $\mu$  verknüpft durch die Beziehung:

$\delta = 1 - \mu$  und ist gegeben durch:

$$\delta = \frac{N_0 e^2 \hbar^2 g \sum Z}{2mc^2 \pi \sum A} = 2,71 \cdot 10^{-6} \hbar^2 g \frac{\sum Z}{\sum A}$$

$g$  = Dichte des durchstrahlten Materials =  $7,18 \frac{g}{cm^3}$

$\frac{\sum Z}{\sum A}$  = Verhältnis der Summe der Ordnungszahlen zu der Summe der Atomgewichte aller Atome der Elementarzelle

$$\hbar = 1,5405 \text{ \AA} \quad \frac{\sum Z}{\sum A} = 0,4232$$

Daraus errechnet sich  $\delta = 1,95416 \cdot 10^{-5}$

Setzt man diesen Wert in die korrigierte Braggsche Gleichung ein, so erhält man die in der Tabelle 15 angegebenen korrigierten Werte.

Tabelle 15 gibt eine Übersicht über den Einfluß der Brechung auf die ersten fünf Reflexe.

| Nr. | d(korr.)(\AA) | a(korr.)(\AA) | Abweichg.(\AA) | $\vartheta$ (°) |
|-----|---------------|---------------|----------------|-----------------|
| 1   | 6,6797        | 11,5699       | 0,0171         | 6,61204         |
| 2   | 4,0910        | 11,5709       | 0,0065         | 10,84654        |
| 3   | 3,4895        | 11,5735       | 0,0047         | 12,74704        |
| 4   | 3,3389        | 11,5666       | 0,0041         | 13,33279        |
| 5   | 2,6541        | 11,5689       | 0,0031         | 16,86654        |

Wie von der Theorie verlangt, wird der Einfluß der Brechung mit zunehmendem Winkel  $\vartheta$  immer kleiner. Nachdem bereits ein Winkel von  $16,8^\circ$  (= Reflex Nr. 5) nur noch eine Änderung der Gitterkonstante um  $0,003 \text{ \AA}$  bewirkte, wurde von einer weiteren Berücksichtigung der Brechung bei allen nachfolgenden Reflexen abgesehen, da hier der Ablesefehler größer ist als der Fehler, der durch die Brechung hervorgerufen wird. Wie man sieht, sind die Abweichungen der Gitterkonstante, die von der Brechung herrühren, so gering, daß sie einen vernachlässigbaren Einfluß auf den d-Wert des betreffenden Reflexes

ausüben. Sie wurden daher bei der Verfeinerung der Gitterkonstante nicht berücksichtigt.

Mit den aus den Guinierfilmen erhaltenen  $2\vartheta$  Werten wurde nun nach der Methode der kleinsten Quadrate die Gitterkonstante verfeinert.

- 1) Rechnung:  $\Delta\vartheta = 0,03^\circ$ . Zahl der Verfeinerungszyklen: = 4.

Ergebnis: Alle eingegebenen Reflexe wurden richtig kubisch flächenzentriert indiziert. Die verfeinerte Gitterkonstante betrug  $11,5633 \text{ \AA}$ .

- 2) Rechnung:  $\Delta\vartheta = 0,02^\circ$ . Zahl der Verfeinerungszyklen: = 4.

$\Delta\vartheta = 0,02^\circ$  ist der kleinstmögliche Fehler, den das Programm noch berücksichtigen kann und entspricht dem größten Auflösungsvermögen der Guiniermethode.

Ergebnis: Nur ein Reflex wurde bei diesem kleinsten Fehlerbereich nicht indiziert, was aber in diesem Zusammenhang völlig belanglos ist, da dies auf eine größere Meßungenauigkeit zurückgeführt werden kann. Die verfeinerte Gitterkonstante betrug:  $11,5632 \text{ \AA}$ .

Diese übereinstimmenden Rechnungen zeigen, daß die Gitterkonstante jetzt auf drei Stellen nach dem Komma richtig bestimmt ist. Eine noch genauere Angabe ist nicht mehr möglich und auch gar nicht mehr sinnvoll, da die Atome bekanntlich nicht in Ruhe sind, sondern hin- und herschwingen.

Tabelle A 16 gibt die nach dem 4. Verfeinerungszyklus errechneten  $d$  Werte für die einzelnen Reflexe an.

Bei allen weiteren Strukturrechnungen wurde der verfeinerte Wert der Gitterkonstante verwendet.

Da nach der Auswertung der Guinierdaten dem Arbeitskreis zum ersten Mal eine Präzessionskammer zur Verfügung stand, wurde die Strukturermittlung an Hand von Daten, die mit der Präzessionsmethode gewonnen wurden, weitergeführt.

## 2.5. Fortführung der Strukturermittlung an Hand von Einkristalldaten, die mit der Präzessionsmethode gewonnen wurden

### 2.5.1. Lösung des Problems mit Hilfe der Buergerschen Präzessionsmethode

Die bisher zur Verfügung stehenden Einkristalldaten entstammten einer kubischen (hhl)-Projektion. Sie enthielten also nur (001)-Reflexe und natürlich (hhl)-Reflexe, aber keine (hk0)-Reflexe. Um einerseits Fourier- und Pattersonsynthesen rechnen zu können und andererseits ein weiteres Auslöschungsgesetz für eine beträchtliche Anzahl von (hk0)-Reflexen angeben zu können, das es gestattet, die Raumgruppen  $F \frac{2}{d} 3$  und  $F \frac{4}{d} 3 \frac{2}{m}$  auszuschließen oder eindeutig zuzulassen, wurde, um die Strukturermittlung weiterführen zu können, als sehr wichtig angesehen, eine kubische (hk0)-Projektion des Kristallgitters zu bekommen. Da jedoch alle zur Verfügung stehenden Kristalle stets unglücklicherweise so justiert waren, daß sie bei Drehkristallaufnahmen und damit auch bei Weissenbergaufnahmen um eine kubische Flächendiagonale gedreht wurden, blieb zur Erreichung dieses Zieles nur die Buergersche Präzessionsmethode übrig.<sup>11</sup>

Das Buergersche Präzessionsverfahren weist gegenüber dem Weissenbergverfahren einen großen Vorteil auf, nämlich, daß es das reziproke Gitter unverzerrt abbildet. Aus diesem Grund können Winkel und Translationsperioden der Elementarzelle schnell und eindeutig entnommen werden. Auch können die Auslöschungsgesetze leicht erkannt werden. Fällt der Röntgenstrahl parallel der b-Achse auf den Kristall, so beobachtet man die beiden reziproken Achsen  $a^*$  und  $c^*$  mit den Serien (h0l), (h1l), (h2l) usw. Strahlt man parallel zur c-Achse ein, so entstehen die reziproken Ebenen (hk0), (hk1), (hk2) usw. Analoges gilt bei der Einstrahlung parallel der a-Achse. Zur Berechnung der Translationsperioden mißt man in der abgebildeten reziproken Gitterebene den Abstand  $y$  eines Reflexes vom Nullpunkt in mm und setzt ihn in die Gleichung

$$n \cdot F \cdot d^* \cdot \lambda = y$$

ein.

$F$  = Abstand zwischen dem Kristall und dem Film = 60 mm

$\lambda$  = Wellenlänge in Å

$d^*$  = reziproker Netzebenenabstand

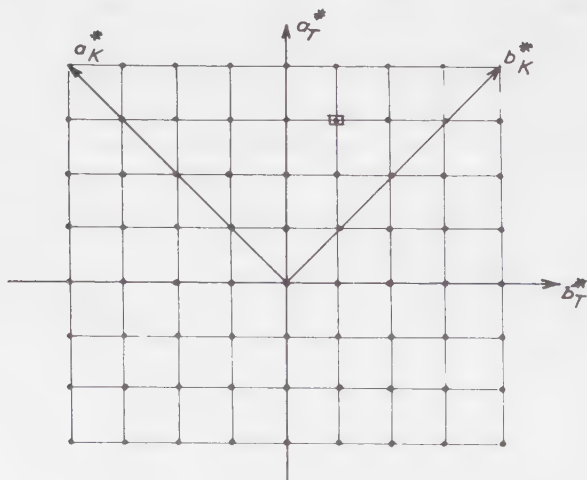
$n$  = Zahl der bei der Abstandsmessung zwischen dem Reflex und dem Nullpunkt liegenden Netzebenen

Jedoch sind die aus den Präzessionsaufnahmen berechneten Gitterkonstanten immer mit einem relativ großen Fehler von mehreren Hundertstel Å behaftet, was jedoch in diesem Zusammenhang unbedeutend ist, da die Gitterkonstante schon an Hand von Guinierpulverdaten verfeinert wurde.

Zur Erklärung der Lösung sei auf Abbildung Nr. 10 verwiesen.

Bisher wurde immer um die kubische Flächendiagonale gedreht, wie der Pfeil angibt. In der Weissenbergaufnahme erhielt man daher die andere, dick eingezeichnete Flächendiagonale und die c-Achse, die jedoch in der Zeichnung nicht sichtbar ist, weil sie aus der Zeichenebene herausragt. Wenn man den Kristall so justiert, daß der Röntgenstrahl parallel zur c-Achse auf den Kristall fällt, so liefert die Präzessionsmethode bei der Drehung um die eingezeichnete Flächendiagonale (Pfeil (↗)) das reziproke Gitter der tetragonalen (hk0)-Ebene, die nun wiederum die kubische (hk0)-Projektion enthält, da die Flächendiagonalen des tetragonalen Gitters die kubische Achse darstellt.

Abbildung Nr. 13 zeigt schematisch die Reflexanordnung, die sich ergeben muß, wenn der Kristall in der oben geschilderten Weise justiert ist. Zufällig ausgelöschte Reflexe sind nicht berücksichtigt.



Die beiden reziproken Gitter, deren Achsen jeweils mit den Achsen des anderen Gitters einen Winkel von  $45^\circ$  bilden, gestatten nun, die einzelnen Reflexe von einem Gitter in das andere umzuindizieren, was an einem Beispiel gezeigt werden soll.

Der Abstand  $d^*$  eines Reflexes im reziproken Gitter vom Nullpunkt errechnet sich aus der Formel:  $d^* = \frac{1}{\sqrt{h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2}}}$ , da  $(hk0)$ -Projektion. Verwendet man Achsreflexe, so lassen sich daraus leicht die Indizes  $h$  und  $k$  errechnen und damit das gesamte Gitter indizieren und die Auslöschungsbedingungen angeben. Da der Abstand eines Reflexes vom Nullpunkt für beide Gitter wegen ihren gleichen Ursprunges gleich groß ist, kann man schreiben:

$$\frac{h_k^2}{a_k^2} + \frac{k_k^2}{b_k^2} = \frac{h_T^2}{a_T^2} + \frac{k_T^2}{b_T^2}$$

$h_T$  = Index  $h$  im tetragonalen Gitter

$k_T$  = Index  $k$  im tetragonalen Gitter

$h_k$  = Index  $h$  im kubischen Gitter

$k_k$  = Index  $k$  im kubischen Gitter

Analog sind  $a$  und  $b$  die Achsen im kubischen oder tetragonalen Gitter. Da  $a_T = \frac{a_k \sqrt{2}}{2}$ , so folgt daraus:  $h_T^2 + k_T^2 = 2(h_k^2 + k_k^2)$

Für den viereckig eingezeichneten Reflex der Abbildung 13, der als  $(260)_{\text{tetr.}}$  erkannt wurde, ergibt sich somit:  $(260)_{\text{tetr.}} \hat{=} (420)_{\text{kub.}}$ , was man auch durch Ablesen sofort erkennen kann. Aufgrund der quadratischen Gleichungen sind die Vorzeichen unbestimmt. Die genaue Umformungsmatrix, die es gestattet, tetragonal indizierte Reflexe auch hinsichtlich des Vorzeichens richtig in kubisch indizierte Reflexe überzuführen, ist in Kap. 2.6.2. angegeben.

### Theoretische Lösung des Problems mit Hilfe von Weissenbergaufnahmen

An dieser Stelle soll kurz die (theoretische) Möglichkeit, das Problem mit Weissenbergaufnahmen lösen zu können, erörtert werden. Dreht man den Kristall um die Flächendiagonale und macht von ihm gleichzeitig eine Weissenbergaufnahme, so erhält man, wie schon erwähnt, die nullte Schichtlinie der tetragonalen Aufstellung, die

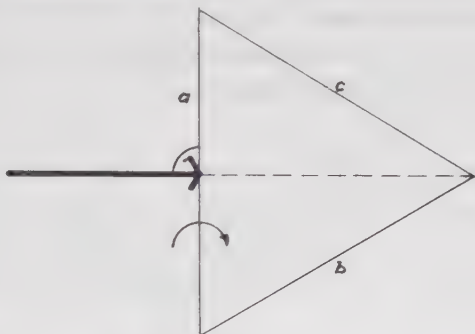
einer kubischen (hhl)-Projektion entspricht. Nimmt man die nächsten Schichtlinien auf, so enthält z.B. die (h1l)<sub>tetr.</sub> Schichtlinienaufnahme den Reflex (310)<sub>tetr.</sub> - zufällige Auslöschungen seien hier außer Acht gelassen -, der dem Reflex (240)<sub>kub.</sub> entspricht. Die Umformungsmatrix, aufgrund derer man diese Beziehung herstellt, ist in Kapitel 2.6.2. angegeben. In der 2. Schichtlinie der tetragonalen Aufstellung entspricht z.B. der Reflex (420)<sub>tetr.</sub> dem Reflex (260)<sub>kub.</sub>

Man sieht hier den entscheidenden Nachteil, den die Weissenbergmethode bei einer solchen Kristallanordnung zeigt, daß nämlich die kubischen (hk0)-Reflexe nicht in einer Schichtlinienaufnahme enthalten sind, wie bei der Präzessionsaufnahme, sondern daß sie über alle Schichtlinien verteilt sind. Somit eignet sich das Weissenbergverfahren nur zur Ermittlung der Indizes der kubischen (hk0)-Reflexe und damit zur Bestätigung oder Widerlegung eines weiteren Auslöschungsgesetzes. Es ist jedoch wenig geeignet, die Intensitäten der einzelnen (hk0)-Reflexe für eine Differenzfourier-, Fourier- und Pattersonsynthese zu ermitteln, da die einzelnen (hk0)-Reflexe auf verschiedenen Niveaus liegen und daher angeglichen werden müssen. Diese Angleichung ist - wie die Erfahrung lehrt - mit erheblichen Fehlern behaftet, so daß die Aussagekraft dieser Synthesen sehr fragwürdig wird. Der Wert wird zusätzlich noch dadurch vermindert, daß man bei dem Weissenbergverfahren mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung arbeiten mußte und die damit verbundenen, durch Absorption bedingten Fehler das Ergebnis weiter verfälschen.

#### 2.5.2. Ergebnisse der Justierung von Einkristallen mit Hilfe der Präzessionsmethode

Bei der Betrachtung eines  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ -Einkristalles mit mehreren gut ausgebildeten Flächen fiel auf, daß eine der Flächen ein gleichseitiges Dreieck darstellt. Dieses gleichseitige Dreieck gab zu der Vermutung Anlaß, daß das Kristallsystem eine dreizählige Achse aufweist (Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ )!, die auf der Ebene des gleichseitigen Dreiecks senkrecht steht.

Abbildung 14 zeigt die Anordnung des gleichseitigen Dreiecks zum einfallenden Röntgenstrahl



Der dicke Pfeil, der mit der Seite a einen rechten Winkel bildet, drückt den einfallenden Röntgenstrahl aus. Der gekrümmte Pfeil (V) gibt die Drehachse an.

Zur besseren Unterscheidung sind die Seiten des gleichseitigen Dreiecks mit a, b und c bezeichnet.

Der Kristall wurde zunächst so justiert, daß der Röntgenstrahl senkrecht zur Seite a und gleichzeitig parallel zur Dreiecksfläche auf den Kristall auftraf. Während der Präzessionsaufnahme wurde der Kristall um die Seite a, die aufgrund einer Drehkristallaufnahme als kubische Flächendiagonale erkannt werden konnte, gedreht.

Die Auswertung des Filmes ergab, daß die waagrechte Achse auf dem Film die Identitätsperiode von  $8,170 \text{ \AA}$  aufweist und damit eine Flächendiagonale darstellt (berechnet:  $\frac{a}{2}\sqrt{2} = 8,169 \text{ \AA}$ ). Die zu ihr senkrecht stehende Achse hatte als Identitätsperiode  $20,028 \text{ \AA}$  und erwies sich dadurch als kubische Raumdiagonale (berechnet:  $a\sqrt{3} = 19,986 \text{ \AA}$ ).

Da die Drehachse der Präzessionsaufnahme immer als waagrechte Achse auf dem Film erscheint, ist mit dieser Aufnahme gleichzeitig erwiesen, daß es sich bei der Seite a des gleichseitigen Dreiecks um eine Flächendiagonale handelt, was schon vorher durch eine Drehkristallaufnahme bekannt war. Das Vorhandensein dieser Symmetrieelemente, zusammen mit ihrer gegenseitigen Anordnung und ihren Auslöschungsregeln mußte so gedeutet werden, daß es sich hier um eine hexagonale (hhl)-Projektion handelt.

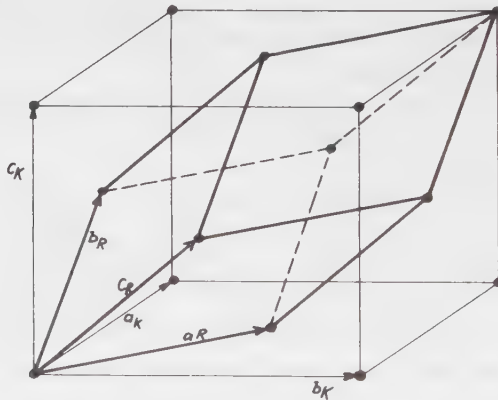
Um die Bildung dieser Projektion zu verstehen, muß man sich in Erinnerung rufen, daß man jedes kubisch flächenzentrierte Gitter rhomboedrisch aufstellen kann.

Die Abbildung 15 zeigt, wie die rhomboedrische Zelle in der kubischen Zelle liegt. Grundsätzlich gilt:

$$a_{\text{rhomboed.}} = \frac{a}{2} \sqrt{2} \quad \alpha_r = \beta_r = \gamma_r = 60^\circ$$

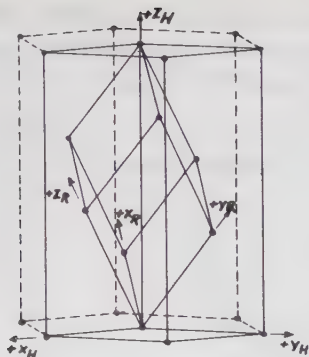
Die Achse der rhomboedrischen Zelle ist also gleich der Flächen diagonale der kubischen Zelle, und die dreizählige Drehachse der rhomboedrischen Zelle ist gleich der Raumdiagonalen der kubischen Zelle.

Abb. 15



Es ist eine Eigenart der rhomboedrischen Zelle, daß sich jede rhomboedrische Zelle als hexagonale Zelle aufstellen läßt.

Abbildung 16 gibt die hexagonale Aufstellung als eines der beiden rhomboedrischen Gitter wieder.



Man sieht, daß die c-Achse der hexagonalen Zelle gleich der dreizähligen Drehachse der rhomboedrischen Zelle ist und damit der Raumdiagonalen der kubischen Zelle entspricht.

In dem hier vorliegenden Fall gilt:

$$c_{\text{hex.}} = a_{\text{kubisch}} \sqrt{3}$$

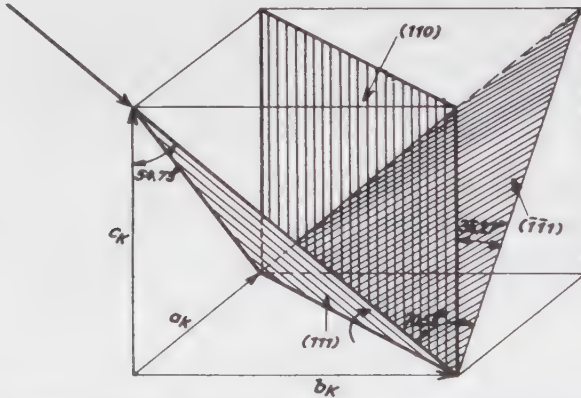
$$a_{\text{hex.}} = a_{\text{rhomb.}} = \frac{a_{\text{kub}} \sqrt{2}}{2}$$

Um nun zu einer kubischen (hk0)-Projektion zu gelangen, machte man sich eine Tabelle von NEFF<sup>6</sup> (Tab. A 17) zunutze. Diese Tabelle enthält die Winkel, die niedrig indizierte Netzebenen im kubischen Kristallsystem miteinander bilden. Die Kenntnis dieser Winkel gestattet es, eine bestimmte Projektion des Kristallgitters durch Drehen des Rades der Präzessionskammer, an dem der Goniometerkopf befestigt ist, herbeizuführen, ohne den Kristall umzukleben, sofern man weiß, welche Netzebenen auf dem reziproken Gitter des Ausgangsfilmes abgebildet werden. Da jedoch der Betrag des Winkels angegeben werden kann, nicht aber die Richtung, in die das Rad der Präzessionskammer gedreht werden muß, bedarf es immer noch einer zusätzlichen Probeaufnahme, um die richtige Richtung zu finden.

Die Auswertung des 1. Filmes hatte ergeben, daß die kubische (110)- und (111)-Ebene einen Winkel von 90° miteinander bilden. Als zusätzlichen Beweis dafür, daß es sich hierbei um eine hexagonale (hhl)-Projektion handelt, kann man verlangen, daß bei einer Drehung des Kristalls um 90° eine (hk0)-Projektion der hexagonalen Aufstellung der rhomboedrischen Zelle entsteht, die sich auf dem Film in Gestalt eines regelmäßigen Sechseckes zu erkennen geben muß. In diesem Falle fällt nämlich der Röntgenstrahl genau parallel zur kubischen (111)-Ebene und damit genau parallel zur hexagonalen c-Achse auf den Kristall. Genau dies wurde beobachtet. Damit ist auch bewiesen, daß die dreizählige Achse senkrecht auf der Dreiecksebene der Abbildung 14 steht, was am Anfang schon vermutet wurde.

Der Tabelle A 17 entnimmt man ferner, daß die beiden Ebenen  $(110)$  und  $(\bar{1}\bar{1}1)$  im kubischen Kristallsystem nicht nur einen Winkel von  $90^\circ$ , sondern auch noch einen Winkel von  $35,27^\circ$  bilden.

Abbildung 17 gibt die Lage der einzelnen Netzebenen und die Richtung des einfallenden Röntgenstrahles (= gerader dicker Pfeil) an.



Der gekrümmte Pfeil deutet die Drehachse bei der Präzessionsaufnahme an.

Dreht man den Kristall auf dem Rad der Präzessionskammer um  $35,27^\circ$  im Gegensinn des Uhrzeigers, so fällt der Röntgenstrahl, wie man der Abbildung entnimmt, parallel zur kubischen  $c$ -Achse auf den Kristall, und man erhält die tetragonale  $(hk0)$ -Projektion, die auch die kubische  $(hk0)$ -Projektion enthält.

Abbildung 18 zeigt die tetragonale und kubische (hk0)-Projektion

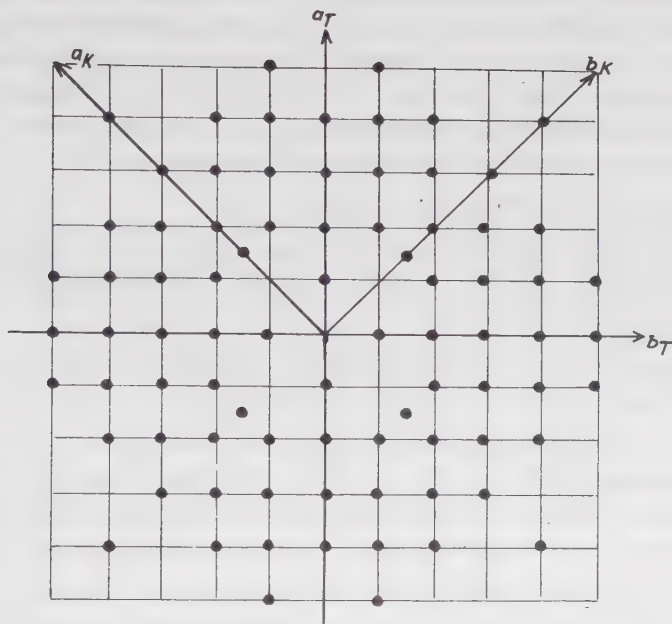


Tabelle A 17a gibt die Indizes des 1. Quadranten mitsamt den integrierten Intensitäten wieder.

Die Auswertung des Filmes, der die (hk0)-Projektion enthält, zeigt, daß zwei Reflexe (hk0) vorkommen, für die  $h + k \neq 4n$  ist, nämlich (1020) und (4100). Diese beiden Reflexe sind zwar schwach, aber sie werden beobachtet. Ihr Vorhandensein führt dazu, daß man die beiden Raumgruppen  $F \frac{2}{d} 3$  und  $F \frac{4}{d} 1 \frac{2}{m}$ , deren Zulässigkeit für die Strukturbeschreibung bis jetzt immer noch unklar war, eindeutig ausschließen kann, da sie für (hk0) fordern, daß  $h + k = 4n$  ist.

Nachdem die (hk0)-Projektion aufgenommen worden war, wurden höhere Schichtlinien bis zur 7. Schichtlinie aufgenommen. Noch höhere Schichtlinien konnten wegen der Größe der Gitterkonstante einer-

seits und der Kammerabmessungen andererseits nicht aufgenommen werden. Die Auswertung dieser höheren Schichtlinien ergab keinen Hinweis dafür, daß es Reflexe gibt, die sich nicht in das kubisch flächenzentrierte Gitter einordnen lassen. Darüberhinaus lieferte z.B. die kubische Indizierung der hexagonalen (hhl)-Projektion einen weiteren (hk0)-Reflex, für den  $h + k \neq 4n$ , nämlich den Reflex ( $\bar{4}02$ ). In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, all das aufzustellen, was die Flächenzentrierung bewies:

- 1) Auswertung des Debye-Scherrerfilmes.
- 2) Indizierung des reziproken Gitters der Weissenbergaufnahme mit dem Ergebnis, daß es sich um eine kubisch flächenzentrierte (hhl)-Projektion handelt.
- 3) Indizierung der Guinieraufnahmen und Verfeinerung der Werte, die man für die Gitterkonstante erhielt.
- 4) Auswertung von Drehkristallaufnahmen, bei denen um eine Flächen diagonale gedreht wurde. Die Identitätsperiode ergab sich zur halben Flächendiagonale, was somit wieder das kubisch flächenzentrierte Gitter beweist.
- 5) Hexagonale (hhl)-Projektion und hexagonale (hk0)-Projektion, die einen Beweis von besonderer Wichtigkeit darstellen und daher noch kurz erläutert werden sollen. Die rhomboedrische Projektion ist ein Beweis dafür, daß die kubische Zelle flächenzentriert ist, da man jede kubisch flächenzentrierte Zelle rhomboedrisch aufstellen kann. Wenn der Röntgenstrahl parallel zur Raumdiagonalen einfällt, so bekommt man eine hexagonale Projektion der rhomboedrischen Zelle, und zwar eine (hk0)-Projektion. Diese Projektion zeigt hexagonale Symmetrie, obwohl die rhomboedrische Zelle immer trigonal ist.
- 6) Kubische (hk0)-Projektion mitsamt der höheren Schichtlinien und ihrer Indizierung.

Nachdem nun der Kristall für eine kubische (hk0)-Projektion justiert war, wurde von dieser Projektion eine Aufnahme mit integrierten Intensitäten gemacht, die Intensitäten mit einem entsprechenden Graukeil gemessen und damit eine R-Wertrechnung durchgeführt. Die Intensitäten sind in der Tabelle A 17 aufgeführt. Die nicht mehr sichtbaren Reflexe bekamen den Wert 1, nachdem auf dem

Graukeil die schwächste Intensität, die gerade noch sichtbar war, den Wert 2 zugewiesen bekam. Für die Rechnung wurde der Mittelwert aus den beiden Quadranten genommen. Bevor eine Fourier- oder Pattersonsynthese gerechnet wurde, wurde zunächst eine R-Wertrechnung durchgeführt. Der hier vermessene Kristall zeigte im Großen und ganzen eine Annäherung an die Kugelgestalt, so daß Einflüsse der unregelmäßigen Kristallgestalt nicht mehr so stark ausfallen durften wie bei der Weissenbergaufnahme. Entscheidend für die starke Verringerung der Absorption, die man erwarten durfte, war, daß die Präzessionskammer mit  $\text{MoK}\alpha$  Strahlung arbeitete, deren Wellenlänge nur halb so groß ist wie diejenige der  $\text{CuK}\alpha$  Strahlung. Da die Absorption mit abnehmender Wellenlänge stark abnimmt, konnte man zu Recht davon ausgehen, daß bei Vorliegen von  $\text{MoK}\alpha$  Strahlung die Absorption nur noch untergeordnete Bedeutung hat, was sich durch die befriedigende Übereinstimmung der Intensitäten des 1. und 2. Quadranten zu bestätigen schien.

Setzte man nun die Punktlagen mitsamt ihren Besetzungsfaktoren und Parametern, die bei der Pulveraufnahme zu einem R-Wert von 0,200 und bei der Weissenbergaufnahme zu einem R-Wert von 0,315 geführt hatten, in das Präzessionstranslationsprogramm ein, so durfte man annehmen, daß der R-Wert stark fallen würde, zumindest müßte er deutlich kleiner als der R-Wert der Weissenbergaufnahme sein. Jedoch trat genau das Gegenteil ein.

Ergebnis:  $R = 0,402$ .

Die gleiche Rechnung ergab mit den nicht integrierten Intensitäten einen R-Wert von 0,492, was nicht überrascht, da sich die integrierten Intensitäten immer genauer bestimmen lassen als die nicht integrierten. Nachdem alle Möglichkeiten eines Programmierfehlers untersucht wurden und ausgeschaltet werden konnten, blieben als Fehlerquelle nur noch die Intensitäten übrig. Bei der Lektüre einiger Lehrbücher über die Röntgenstrukturanalyse stieß man im STOUT-JENSEN<sup>12</sup> auf eine Stelle, in der es heißt, daß für gewöhnliche Kristalle die Präzessionsmethode schlecht geeignet sei, um vollständige, genaue Intensitätsdaten zu sammeln. Einen Grund, warum dies so ist, geben die beiden Verfasser nicht an. Ihre Angabe steht im Widerspruch zur Buergerischen Erläuterung<sup>11</sup>, der seine Methode als vorzüglich zur Strukturermittlung hinstellt.

Nachdem die Buergersche Präzessionsmethode für die weitere Strukturermittlung ausschied, blieb nun um

- 1) zu zahlreichen zuverlässigen Intensitäten zu kommen, die eine genaue Verfeinerung der Parameter gestatten und um
- 2) (hk0)-Reflexe auf einem einheitlichen Niveau zu bekommen, die man für eine Differenzfourier-, Fourier- oder Pattersonsynthese benötigte, nur noch die Vermessung eines Kristalles auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer übrig. Diese drei Synthesen wurden für nötig erachtet, um das Modell zu kontrollieren und falls erforderlich, es weiter zu verfeinern.

## 2.6. Ergebnisse der Strukturermittlung mit Reflexintensitäten des automatischen Einkristalldiffraktometers

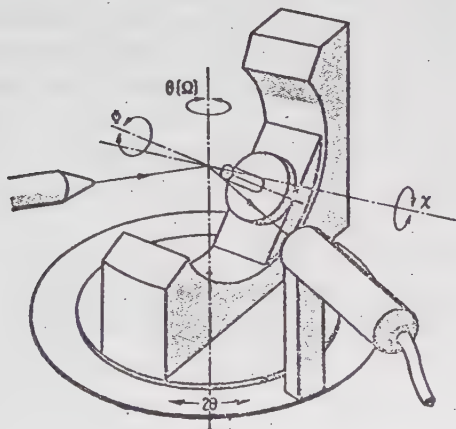
Bevor auf die Rechnungen, die mit den Intensitäten, die mit dem automatischen Einkristalldiffraktometer gemessen wurden, durchgeführt wurden, eingegangen werden soll, soll noch kurz der Aufbau des automatischen Einkristalldiffraktometers erläutert werden.

### 2.6.1. Beschreibung des automatischen Einkristalldiffraktometers

#### 2.6.1.1. Aufbau des automatischen Einkristalldiffraktometers

Die graphischen Darstellungen mitsamt der Formeln sind der Riekschen Dissertation entnommen, da sich dieser bei der Vermessung seiner Kristalle des gleichen Gerätes bediente.<sup>13</sup>

Abbildung 18a zeigt den Aufbau des automatischen Einkristalldiffraktometers.



Wellenlänge:  $\text{MoK}\alpha$

Der Kristall sitzt im Zentrum der Diffraktometerachsen  $(\theta, \phi, \chi)$ . Das Zählrohr dreht sich immer um die vertikale Achse, so daß einfallender und gebeugter Strahl immer in einer horizontalen Ebene liegen müssen. Um die Braggsche Bedingung zu erfüllen, wird die entsprechende Ebene des Kristalls durch Drehung um die drei Achsen in Reflexstellung gebracht. Die Einstellung der Ebenen erfolgt über ein Steuerprogramm, das entweder im On-Line Betrieb das Diffraktometer steuert oder in der Off-Line Version des Siemens-AED durch einen Lochstreifen, auf dem die Information zur Ebeneneinstellung codiert ist.<sup>13</sup>

#### 2.6.1.2. Kristalljustierung

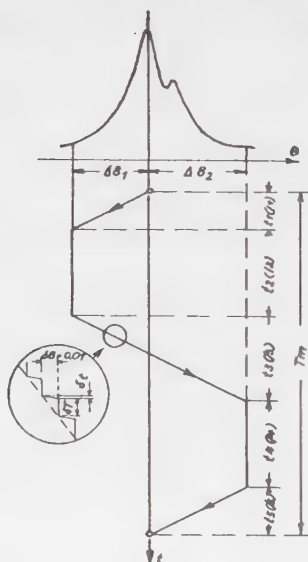
Mit einer auf einem Goniometerkopf aufgesetzten Justierspitze wurde das Fadenkreuz des Justierfernrohres zentriert.

Bringt man nun den Kristall in die Mitte des Fadenkreuzes, so ist er in Bezug auf die Diffraktometerachsen justiert. Einige leicht zu findende Achsreflexe dienen dazu, die grobe Lage einer Reihe anderer, nicht achsnaher Reflexe zu berechnen (Programm ANGSET).

Etwa zwanzig dieser Reflexe, deren  $\Theta$  Werte größer als 15 Grad waren, wurden durch eine Suchroutine in  $\Theta$ ,  $\Phi$ ,  $\chi$  genau lokalisiert. Wegen der hohen  $\Theta$  Werte wurden durchweg die  $\alpha_1$  Maxima lokalisiert. Diese Reflexe lieferten eine Orientierungsmatrix, die die Orientierung des Kristalls zu den Diffraktometerachsen wiedergibt. Außerdem konnten mit diesen zwanzig Reflexen nochmals die Achsen über ein Least-Square Verfahren verfeinert werden.<sup>13</sup>

### 2.6.1.3. Messung der Intensitäten

Die Intensitäten wurden nach der 5-Wert Methode gemessen. Diese Meßmethode ist in Abbildung 19 schematisch dargestellt.



Durch einen  $\Theta$  Scan über den Reflex wird zweimal die integrale Bruttointensität und zweimal die integrale Untergrundintensität gemessen. Da der Scan am Reflexmaximum anfängt, setzt sich die Bruttointensität aus zwei Flankenmessungen ( $I_1$ ,  $I_5$ ) und einer Messung über den ganzen Reflex ( $I_3$ ) zusammen. Die integrale Intensität berechnet sich nach folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} I_p &= I_1 + I_5 + I_3 && \text{integrale Bruttointensität} \\ I_u &= (I_2 + I_4) \cdot 2 && \text{integrale Untergrundintensität} \\ I_{\text{netto}} &= I_p - I_u && \text{integrale Nettointensität }^{13} \end{aligned}$$

#### 2.6.1.4. Auswertung der Meßdaten

Aus den Nettointensitäten wurden entsprechend der Gleichung:

$$|F_{\text{beob}}| = I_{\text{netto}} / \text{PLG} \quad \text{PLG} = \text{Polarisations-/Lorenz-/Geometrischer Faktor}$$

die Strukturamplituden  $|F_{\text{beob}}|$  berechnet.

Für jeden Reflex wurde außerdem der Quotient  $I_{\text{up}}$  berechnet, der ein relatives Maß für die Beobachtbarkeit eines Reflexes ist.

$I_{\text{up}}$  ist definiert durch:

$$I_{\text{up}} = \frac{I_u}{(I_p + 1)}$$

Diese Größe ist ein Maß dafür, ob sich der Reflex wesentlich über den Untergrund erhebt; nach ihr wurden die Reflexe in beobachtete und nicht beobachtete eingeteilt.

Als Grenzwert für  $I_{\text{up}}$  wurde 0,7 angenommen. Reflexe mit  $I_{\text{up}} > 0,7$  wurden bei der Strukturverfeinerung nicht verwendet.<sup>13</sup>

#### 2.6.2. Überlegungen zur Vermessung des Kristalls am automatischen Einkristalldiffraktometer

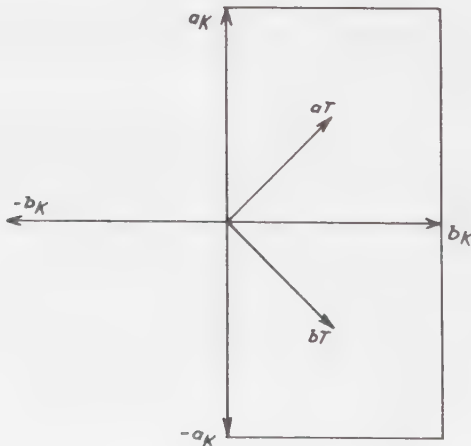
Der Kristall konnte trotz seiner tadellosen Justierung nicht ohne weiteres in das automatische Einkristalldiffraktometer gegeben werden, denn das AED arbeitet auf der Grundlage der Weissenbergmethode, und der Kristall war immer noch so befestigt, daß er sowohl bei der Präzessions- als auch bei der Weissenbergmethode um die kubische Flächendiagonale gedreht wurde. Um nun das automatische Einkristalldiffraktometer verwenden zu können, mußte die kubische Flächendiagonale zu einer Achse erklärt werden, weil das AED so eingerichtet ist, daß es immer diejenige Gittergerade, um

die bei der Weissenbergaufnahme gedreht wird, als eine Achse des Kristalls betrachtet. Das automatische Einkristalldiffraktometer berechnet daher  $\Theta, \Phi, \chi$  auf der Grundlage dieser Achsen und indiziert die einzelnen Reflexe ebenfalls auf der Grundlage dieser Achsen. Daher war es unumgänglich, daß man, um den Kristall auf dem AED vermessen zu können, das kubische Kristallsystem in das tetragonale Kristallsystem, das der oben genannten Bedingung genügte, überführte. Die Lage der beiden Kristallsysteme zueinander zeigt Abbildung 10.

Da man auf diese Weise ausschließlich tetragonal indizierte Reflexe bekam, wenn man von den (001)-Reflexen, die gleichzeitig kubische (001)-Reflexe sind, absieht, war es notwendig geworden, die Beziehungen zwischen kubischen und tetragonalen Indizes zu finden, um nach der Vermessung die tetragonalen Indizes in die kubischen überführen zu können. Ferner brauchte man für die Vermessung des Kristalls in der tetragonalen Aufstellung die Auslöschungsgesetze des tetragonalen Gitters, das aus der kubischen Zelle hervorging.

Abbildung 20 zeigt die Lage der beiden Gitter unter vektoriellen Gesichtspunkten. Die kubische c-Achse fällt mit der tetragonalen c-Achse zusammen und ragt aus der Zeichenebene heraus.

In diesem Zusammenhang ist es erforderlich, darauf hinzuweisen, daß die Achsen Vektorcharakter haben.



Wenn man zwei Möglichkeiten hat, die Elementarzelle im direkten Gitter mit den Vektoren  $a_1, b_1, c_1$  und  $a_2, b_2, c_2$  aufzustellen, so kann man laut International Tables for X-ray Crystallography<sup>14</sup> die Einheitsvektoren der 2. Aufstellung mit den Einheitsvektoren der 1. Aufstellung und umgekehrt beschreiben.

Die Formeln dafür - in allgemeiner Schreibweise - lauten:

$$\begin{aligned} a_2 &= s_{11}a_1 + s_{12}b_1 + s_{13}c_1 & \text{und} & & a_1 &= t_{11}a_2 + t_{12}b_2 + t_{13}c_2 \\ b_2 &= s_{21}a_1 + s_{22}b_1 + s_{23}c_1 & & & b_1 &= t_{21}a_2 + t_{22}b_2 + t_{23}c_2 \\ c_2 &= s_{31}a_1 + s_{32}b_1 + s_{33}c_1 & & & c_1 &= t_{31}a_2 + t_{32}b_2 + t_{33}c_2 \end{aligned}$$

$s_{11}, t_{11}$  usw. stellen die Koeffizienten dar. Die gleichen Umformungsgleichungen gelten für die Indizes und für das reziproke Gitter, nur mit dem Unterschied, daß man statt  $a_1, h_1$  oder  $a_1^*$  schreibt. Analoges gilt für  $b_1, c_1, b_2, c_2$  und  $a_2$ .

Man ist übereingekommen, daß man für die Umformung der Achsen, Indizes usw. nicht immer die oben stehenden Formeln anzuschreiben braucht, sondern nur eine Matrix angibt. Das Sinnbild  $2 \rightarrow 1$  bedeutet, daß die Vektoren oder Indizes der 2. Aufstellung der Elementarzelle mit den Ausdrücken der ersten beschrieben werden und umgekehrtes gilt für das Sinnbild  $1 \rightarrow 2$ .

Für den Fall der Abbildung 20 kann man schreiben:

$$\begin{aligned} a_T &= \frac{1}{2} a_K + \frac{1}{2} b_K + 0 \cdot c_K \\ b_T &= -\frac{1}{2} a_K + \frac{1}{2} b_K + 0 \cdot c_K \\ c_T &= 0 \cdot a_K + 0 \cdot b_K + 1 \cdot c_K \end{aligned}$$

Diese drei Gleichungen geben in analytischer Schreibweise die Beziehungen zwischen den Einheitsvektoren der tetragonalen Zelle, die aus der kubischen Zelle hervorging, wieder.

Statt dieser drei Gleichungen kann man in Matrizenform schreiben:

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{ccc}
 h_K & k_K & l_K \\
 h_T & \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 1 & 0 \\ \hline \end{array} \\
 k_T & \begin{array}{|c|c|c|} \hline -1 & 1 & 0 \\ \hline \end{array} \\
 l_T & \begin{array}{|c|c|c|} \hline 0 & 0 & 1 \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 \end{array}
 \quad \text{Umformungsmatrix 1}$$

Löst man die drei Gleichungen nach den kubischen Einheitsvektoren  $a_K$ ,  $b_K$  und  $c_K$  auf, so bekommt man:

$$\begin{array}{ll}
 a_K = 1 \cdot a_T - 1 \cdot b_T + 0 \cdot c_T & \text{oder in} \\
 b_K = 1 \cdot a_T + 1 \cdot b_T + 0 \cdot c_T & \text{Matrizen-} \\
 c_K = 0 \cdot a_T + 0 \cdot b_T + 1 \cdot c_T & \text{schreibweise}
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{ccc}
 h_T & k_T & l_T \\
 h_K & \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & -1 & 0 \\ \hline \end{array} \\
 k_K & \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 1 & 0 \\ \hline \end{array} \\
 l_K & \begin{array}{|c|c|c|} \hline 0 & 0 & 1 \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 \end{array}$$

Umformungsmatrix 2

Diese Beziehungen gestatten es nun, jedem tetragonal indizierten Reflex einen und nur einen kubischen Reflex zuzuordnen und umgekehrt, so daß alle tetragonalen Reflexe, die das automatische Einkristalldiffraktometer maß, eindeutig in die kubischen übergeführt werden können.

#### Herleitung des Auslöschungsgesetzes für das tetragonale Gitter

Für das kubisch flächenzentrierte Gitter gilt:

$$h_K + l_K = 2n, \quad k_K + l_K = 2n, \quad h_K + k_K = 2n$$

Man setzt nun für  $h_K$ ,  $k_K$  und  $l_K$  die entsprechenden Werte, die man aus der Umformungsmatrix 2 erhält, in die obenstehenden Gleichungen ein und bekommt:

$$\begin{array}{|l|} \hline h_T - k_T + l_T = 2n \quad \text{I} \\ \hline h_T + k_T + l_T = 2n \quad \text{II} \\ \hline \end{array}$$

Die Gleichungen I und II stellen die Bedingung(en) für ein innen-

zentriertes Gitter dar. Ferner ergibt sich, daß

$$h_T - k_T + h_T + k_T = 2n$$

$$2h_T = 2n$$

$$h_T = n, \text{ d.h. } h_T \text{ ist beliebig wählbar.}$$

Dies bedeutet: Die tetragonale Zelle, die aus der kubischen Zelle hervorgeht, ist innen zentriert und  $h_T$  kann beliebige Werte annehmen.

### 2.6.3. Durchführung der Messung und Aufarbeitung der Daten

Der Kristall wurde so wie unter I beschrieben justiert, das Kristallsystem tetragonal aufgestellt und die Auslöschungsregel eingegeben. Die Reflexe wurden in dem Bereich vom  $2\vartheta = 5^\circ$  bis  $40^\circ$  vermessen.  $h$  reichte von  $-20$  bis  $+20$ , ebenso  $k$ .  $l$  umfaßte  $0$  bis  $20$ , d.h. es wurden  $20$  Schichtlinien in der tetragonalen Aufstellung ausgemessen.

Nach der Messung wurden die Reflexe nach der  $I_{up}$  Grenze aussortiert. Reflexe, deren  $I_{up}$  Wert größer als  $0,7$  war, wurden für die weiteren Strukturrechnungen nicht verwendet. Die übriggebliebenen Reflexe wurden mit einem selbstgeschriebenen Programm unter Verwendung der Umformungsmatrix  $2$  kubisch umindiziert. Danach standen insgesamt  $2.013$  Reflexe, darunter auch symmetrisch gleichwertige wie z.B.  $(\bar{h}kl)$  und  $(hkl)$  für weitere Strukturrechnungen zur Verfügung. Für alle weiteren Rechnungen wurden nur noch die Daten des automatischen Einkristalldiffraktometers verwendet.

### 2.6.4. Strukturermittlung mit Hilfe der Daten des automatischen Einkristalldiffraktometers

Um die Rechenzeit am Leibniz-Rechenzentrum voll ausnützen zu können, konnte man nicht mit allen  $2.013$  Reflexen rechnen, sondern mußte sie, um tagsüber rechnen zu können, stark verringern. Daher wurden, um einerseits aussagekräftige Ergebnisse zu bekommen und andererseits die Rechenzeit während des Tages ausnützen zu können, die Anzahl der eingelesenen Reflexe zunächst

auf 100 beschränkt. Für die endgültige Verfeinerung sollen natürlich alle 2.013 Reflexe herangezogen werden. Da es sich bei der Wellenlänge des automatischen Einkristalldiffraktometers um  $\text{MoK}\alpha$  Strahlung handelt, die halb so groß wie  $\text{CuK}\alpha$  Strahlung ist, sind die Absorptionseinflüsse stark herabgesetzt. Aufgrund dieser Tatsache durfte man erwarten, daß sich der R-Wert im Vergleich zu den Weissenberg-Einkristalldaten, die zu dem bisher aus Einkristalldaten besten R-Wert von 0,296 führten, einen wesentlich niedrigeren R-Wert annimmt, wenn man die Parameter beibehält.

Aus diesem Grund wurden die Parameter dieser Rechnung, die mit den Weissenberg-Einkristalldaten zu einem R-Wert von 0,296 führten, noch einmal eingegeben. Sie sind in Tabelle 14 übersichtlich angeordnet.

Ergebnis:  $R = 0,270$ .

Der R-Wert sank zwar, blieb jedoch weit hinter dem zurück, was man aufgrund der Verwendung von  $\text{MoK}\alpha$  Strahlung erwarten durfte. Dies war um so unerwarteter, als es sich bei den ersten niedrig indizierten Reflexen, die auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer ausgemessen und die hier für diese Rechnung verwendet wurden, genauso wie bei der Weissenbergaufnahme um (hhl) und (00l)-Reflexe handelte, so daß wirklich gut vergleichbare Verhältnisse vorlagen.

Wenn der R-Wert nur geringfügig sinkt, so ist nicht von der Hand zu weisen, daß noch ein beträchtlicher Absorptionseinfluß dafür verantwortlich gemacht werden kann.

#### 2.6.4.1 Untersuchung auf einen Absorptionseinfluß

Ein eingehender Vergleich zwischen den berechneten und beobachteten Reflexen ergab nun, daß die (hhl)-Reflexe - von einigen Ausnahmen abgesehen - nicht so stark von den gemessenen Werten abweichen wie die (hhl)-Reflexe. Darüberhinaus stellte man fest, daß drei (00l)-Reflexe, nämlich (006), (008) und (0012) erheblich zu schwach berechnet wurden. So wurde der Reflex (006) fast dreimal so stark gemessen wie berechnet, der Reflex (008) rund ein- einhalbmal so stark gemessen wie berechnet und auch der Reflex (0012) wurde um noch 20 % zu stark gemessen wie berechnet.

Zunächst galt es die Frage zu klären, ob und wenn ja, wie stark die Absorption noch den R-Wert beeinflusst. Da sich die (hhl)-Reflexe über zwei verschiedene Quadranten verteilen, wurden sie, um Absorptionseinflüsse besser sehen zu können, quadrantenweise für sich allein gerechnet. Auf diese Weise sind für die Reflexe der einzelnen Quadranten hinsichtlich der Absorption ähnliche Bedingungen geschaffen als wenn man, wie dies zuerst geschah, beide Quadranten gemeinsam rechnet, da die Absorption winkelabhängig ist und die Winkelunterschiede zwischen den einzelnen Reflexen nicht mehr so groß sind. Zudem wurde untersucht, wie sich die (00l)-Reflexe auf den R-Wert auswirken. Tabelle 18 zeigt die Ergebnisse dieser Rechnungen.

Tab. 18: Trennung der Reflexe nach Quadranten

| Art der Reflexe | Reflexzahl | R-Wert | Nr. |
|-----------------|------------|--------|-----|
| hhl ohne (00l)  | 58         | 0,285  | 1   |
| hhl mit (00l)   | 61         | 0,295  | 2   |
| hhl ohne (00l)  | 39         | 0,223  | 3   |
| hhl mit (00l)   | 42         | 0,231  | 4   |

Parameter, Punktlagen und Besetzungsfaktoren blieben unverändert.

Wie man sieht, verschlechtert die Hinzunahme der (00l)-Reflexe immer den R-Wert. Da diese vier Rechnungen hinsichtlich des Absorptionseinflusses auf den R-Wert keine Klarheit brachten, denn der R-Wert der Gruppe der (hhl)-Reflexe stieg sogar, während der R-Wert der (hhl)-Reflexgruppe beträchtlich sank, erhöhte man, um einen größeren Überblick zu bekommen, die Anzahl der Reflexe auf 300. Parameter und Punktlagen blieben stets gleich. Unter diesen 300 Reflexen befanden sich auch(hkl)-Reflexe.

Ergebnis:  $R = 0,323$ .

Da der im automatischen Einkristalldiffraktometer vermessene Kristall im großen und ganzen trotz seiner Ecken und Kanten Ähnlichkeit mit einer Kugel aufwies, konnte man für die Absorptionskorrektur dieser 300 Reflexe Kugelgestalt zugrunde legen. Die Ergebnisse

dieser Absorptionsrechnungen sind in der Tabelle 19 zusammengestellt.

Tab. 19

|               |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|
| $\mu \cdot r$ | 2,1   | 1,5   | 1,2   |
| R-Wert        | 0,345 | 0,330 | 0,325 |

Da bereits ein Wert von 1,2 für  $\mu \cdot r$  einen praktisch gleichen R-Wert wie im Falle

ohne Absorptionskorrektur erzeugt, wurde davon abgesehen, noch kleinere Werte für  $\mu \cdot r$  hinzuzuziehen.

Vergleicht man die berechneten Strukturfaktoren, die man ohne Absorptionskorrektur erhielt, mit den gemessenen, so fällt auf, daß die Strukturfaktoren symmetrisch gleichwertiger Reflexe miteinander ziemlich stark voneinander abweichen. Diese Unterschiede können, wenn man die Absorption dafür verantwortlich macht, ihre Ursache darin haben, daß die Annäherung der Kristallgestalt an die Kugelgestalt eben doch nicht so gut ist wie man annahm. Die unterschiedlichen Strukturfaktoren, die man mißt, bedeuten, daß der Röntgenstrahl im Kristall für symmetrisch gleichwertige Reflexe unterschiedliche Weglängen zurücklegen muß und damit verschieden stark geschwächt wird. Um diese Unregelmäßigkeiten der Kristallgestalt - im Idealfall zu beseitigen, im Realfall zu verringern - wurde stets derjenige aus der Gruppe der symmetrisch gleichwertigen Reflexe gewählt, der den kleinsten Strukturfaktor aufwies. Denn die Absorption ist eine Erscheinung, die stets die Intensitäten und damit auch die Strukturfaktoren schwächt. Die ausgewählten Reflexe zeigen somit die größte Absorption, und dieser Absorptionseinfluß muß sich, da nur noch eine Winkelabhängigkeit der Absorption vorliegt, durch Rechnung nachweisen lassen.

Die 300 Reflexe enthielten 115 symmetrisch ungleichwertige Reflexe. Mit ihnen wurden mehrere Absorptionsrechnungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 20 zusammengestellt.

Tab. 20: Absorptionskorrekturen bei ausschließlichem Vorliegen symmetrisch ungleichwertiger Reflexe

|               |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|
| $\mu \cdot r$ | 1,2   | 0,7   | 0,1   | 0,0   |
| R-Wert        | 0,340 | 0,334 | 0,332 | 0,336 |

Punktlagen und Parameter blieben unverändert.

Der Anstieg des R-Wertes von 0,326 auf 0,336, wenn man die Anzahl der Reflexe von 100 auf 300 erhöht, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß nun auch unter den 300 Reflexen (hkl)-Reflexe vorkommen. Die Tabelle 20 zeigt zusammen mit den vorausgegangenen Überlegungen, daß die Absorption für den noch nicht befriedigenden R-Wert nicht verantwortlich gemacht werden kann, da auch die Reflexe mit kleinem  $\vartheta$  durchweg nicht stärker berechnet werden als gemessen, wie man bei einem Absorptionseinfluß erwartet. Nachdem nun die Absorption als Ursache für den noch nicht zufriedenstellenden R-Wert ausscheidet, lag es nahe, den Temperaturfaktor als Erklärung dafür anzusehen.

#### 2.6.4.2. Einführung eines Temperaturfaktors

Für die Ermittlung des Temperaturfaktors wurde ein Programm benutzt, das nicht mit einem allgemeinen Wert des Temperaturfaktors über alle Reflexe, der hier  $B'$  genannt sei und sich nach SAGEL<sup>15</sup> aus

$$B' = 8\pi^2 \bar{u}^2$$

$\bar{u}^2$  = mittleres Verschiebungsquadrat der Schwingungen

ergibt, sondern mit einem für jede Atomart, genauer für jede Punktlage eigens angebbaren individuellen Wert des Temperaturfaktors rechnet. Auf diese Weise kann man unterscheiden, ob die Punktlagen, die mit  $Ag^+$  Ionen besetzt sind, physikalisch gleichwertig sind oder nicht. Wenn das Modell richtig ist, so muß sich für die Silberionen der 24zähligen Punktlage ein erheblich größerer Temperaturfaktor ergeben als für die 48zähligen Punktlagen, weil der Sinn der Einführung der 24zähligen Punktlage darin besteht, daß das Silberion durch die Dreiecksfläche hindurchschwingen kann und

damit eine kleinere Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzt als ein Silberion der beiden 48zähligen Punktlagen. Eine kleinere Aufenthaltswahrscheinlichkeit bedeutet jedoch eine größere Schwingungsweite, die in einem größeren Temperaturfaktor ihren Ausdruck finden muß.

Für die folgenden Rechnungen wurden wieder die 115 Reflexe, die den Rechnungen der Tabelle 20 zugrunde liegen, verwendet. Parameter, Punktlagen und Besetzungsfaktoren bleiben die gleichen wie bei den Rechnungen der Tabelle 20. Für die Rechnungen zur Ermittlung der Temperaturfaktoren wurde gemäß dem bisher besten R-Wert der 115 Reflexe  $\mu_r = 0,1$  gesetzt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in der Tabelle 21 zusammengestellt.

Tab. 21: Übersicht über die Rechnungen zur Ermittlung der Temperaturfaktoren

| individueller<br>Temperatur-<br>faktor $B \cdot 10^6$ | Ag I 48 | Ag II 48 | Ag 24 | Te | Ge | R-Wert |
|-------------------------------------------------------|---------|----------|-------|----|----|--------|
|                                                       | 1       | 1        | 1     | 1  | 1  | 0,305  |
|                                                       | 2       | 2        | 2,5   | 1  | 1  | 0,302  |
|                                                       | 2,5     | 2,5      | 3     | 1  | 1  | 0,303  |

Den Tellur- und den Germaniumionen wurde in erster Näherung der gleiche Temperaturfaktor zugewiesen. Die Einführung des Temperaturfaktors brachte allerdings nur eine geringe Senkung des R-Wertes. Aus diesem Grund wurde davon abgesehen, die Unterschiede in den individuellen Temperaturfaktoren der einzelnen Atomarten einerseits und der Silberionen auf den verschiedenen Punktlagen andererseits weiter herauszuarbeiten.

Temperaturfaktor und Absorption scheiden somit als Ursache für den R-Wert von 0,332 aus. Es war jedoch theoretisch nicht ausgeschlossen, daß durch die genaueren Meßwerte des automatischen Einkristalldiffraktometers das Parameterminimum an einer anderen Stelle lag, so daß eine Verfeinerung der Parameter nun diesmal in Schritten von 0,001 Einheiten eine wesentliche Senkung des R-Wertes herbeiführt. In diesem Zusammenhang lohnte es sich die Parameter zu verfeinern, da die Reflexintensitäten jetzt nicht mehr

mit dem Graukeil bestimmt waren, so daß sich Fehler, die bei der Messung mit dem Graukeil durch die Ermüdung der Augen auftraten, nicht mehr einschleichen konnten.

#### 2.6.4.3. Verfeinerung der Parameter und Besetzungsfaktoren

Für alle folgenden Rechnungen wurden wegen der beschränkten Rechenzeit nicht alle 2.013 Reflexe, sondern wieder die 115 Reflexe herangezogen. Erst wenn die Parameterminima gefunden waren, sollte eine abschließende Verfeinerung mit allen gemessenen Reflexen stattfinden. Auch gestatteten die 115 Reflexe einen Überblick, so daß man möglicherweise auftretende Symmetriebeziehungen besser erkennen konnte.

##### $\alpha$ ) Verfeinerung der Parameter

$x$ ,  $y$  und  $z$  der beiden 48zähligen Punktlagen, der 24zähligen Punktlage sowie der 16zähligen Punktlage wurden innerhalb weiter Bereiche in Schritten von 0,001 verändert. Die Besetzungsfaktoren blieben hierbei unverändert. Die sich daraus ergebenden Minimumparameter der einzelnen Punktlagen sind in der Tabelle 22 zusammengefaßt.

Tab. 22: Übersicht über die verfeinerten Parameter

|                         |                        |
|-------------------------|------------------------|
| 16zählige Punktlage:    | $x = 0,125$            |
| 24zählige Punktlage:    | $x = 0,530$            |
| I 48zählige Punktlage:  | $x = 0,174; z = 0,495$ |
| II 48zählige Punktlage: | $x = 0,581; z = 0,712$ |

Die verfeinerten Parameter erzeugten zusammen einen R-Wert von 0,296. Ein Vergleich mit den Ausgangsparametern zeigt, daß sich die verfeinerten Parameter der beiden 48zähligen Punktlagen nur unerheblich geändert hatten, was eine weitere Bestätigung des Modells bedeutet, da diese Parameter aus einem dritten, von den vorhergehenden völlig unabhängigen Intensitätensatz errechnet wurden. Dagegen erfährt der  $x$ -Parameter der 24zähligen Punktlage

gegenüber dem Ausgangswert eine beträchtliche Verschiebung um 0,030 Einheiten. Betrachtet man die Änderung des R-Wertes bei der Verschiebung von  $x$  der 24zähligen Punktlage, so fällt auf, daß das R-Wertminimum sehr breit ist (Tab. 23).

Tab. 23: Gang des R-Wertes mit dem Parameter  $x$  der 24zähligen Punktlage

|     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $x$ | 0,523 | 0,524 | 0,525 | 0,526 | 0,527 | 0,528 | 0,529 | 0,530 | 0,531 | 0,532 |
| R   | 0,319 | 0,318 | 0,318 | 0,318 | 0,318 | 0,318 | 0,317 | 0,317 | 0,318 | 0,317 |

|     |       |       |
|-----|-------|-------|
| $x$ | 0,533 | 0,534 |
| R   | 0,317 | 0,318 |

Tabelle 23a zeigt die Abhängigkeit des R-Wertes der II 48zähligen Punktlage von der  $x$ -Koordinate.

|     |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $x$ | 0,579 | 0,580 | 0,581 | 0,582 | 0,583 | 0,584 | 0,585 | 0,586 |
| R   | 0,310 | 0,309 | 0,308 | 0,308 | 0,308 | 0,308 | 0,309 | 0,310 |

Tabelle 24 zeigt die Abhängigkeit des R-Wertes der I 48zähligen Punktlage von der  $x$ -Koordinate.

|     |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $x$ | 0,170 | 0,171 | 0,172 | 0,173 | 0,174 | 0,175 | 0,176 | 0,177 |
| R   | 0,297 | 0,297 | 0,297 | 0,296 | 0,296 | 0,297 | 0,297 | 0,299 |

Für die  $x$ -Koordinate der beiden 48zähligen Punktlagen ergibt sich zwar auch ein breites Minimum (Tab. 23a und 24), aber dieses ist ungefähr nur halb so breit wie dasjenige der 24zähligen Punktlage. Man könnte diese Unschärfe mit ungenauen Intensitäten in Zusammenhang bringen. Man kann aber auch vermuten, daß dies mit einer statistischen Verteilung der Silberionen zusammenhängt. Eine solche statistische Verteilung ist ohne weiteres verständ-

lich, wenn man sich überlegt, daß bei der Umwandlung der Hochtemperaturmodifikation in die Tieftemperaturmodifikation infolge kinetischer Hemmungen keine sehr regelmäßige Verteilung der ursprünglich gut beweglichen Silberionen mehr zustande kommt. Dafür spricht auch die starke Abhängigkeit des R-Wertes vom Tellurparameter.

Abgesehen davon, daß das Tellur das größte Ion in der Verbindung ist und daher am schwersten wandern kann, ist es wie das Germaniumion fest gebunden, d.h. es besetzt eine Punktlage vollständig und seine Lage im Kristall kann daher eindeutig mit x, y und z (hier wegen der 16zähligen Punktlage x x x) beschrieben werden. Von einer solchen Atomart sollte man erwarten, daß die Veränderung des x-Parameters in Schritten von 0,001 ein scharfes Minimum erzeugt.

Tabelle 25 zeigt die Abhängigkeit des R-Wertes vom Tellurparameter der 16zähligen Punktlage.

|   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| x | 0,120 | 0,121 | 0,122 | 0,123 | 0,124 | 0,125 | 0,126 | 0,127 | 0,128 | 0,129 |
| R | 0,358 | 0,348 | 0,337 | 0,327 | 0,319 | 0,317 | 0,318 | 0,321 | 0,326 | 0,331 |

Wie man sieht, liegt ein scharfes Minimum vor, das ferner beweist, daß die Breite der Minima nicht von möglicherweise schlecht gemessenen Intensitäten hervorgerufen wird, sondern in der Eigenart des kristallchemischen Aufbaus begründet ist. Dieses Argument gewinnt im vorliegenden Fall wegen der Genauigkeit der AED-Daten noch zusätzliches Gewicht. Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist auch, daß der Tellurparameter den idealen Wert von 0,125 annahm, von dem man ausging. Die Eigenart des kristallchemischen Aufbaus liegt eben darin, daß man den Silberionen keine definierten Plätze zuordnen kann, sondern nur noch Aufenthaltswahrscheinlichkeitsbereiche. Nachdem die Atomkoordinaten verfeinert wurden, blieben zur Verfeinerung nur noch die Besetzungsfaktoren übrig.

### β) Verfeinerung der Besetzungsfaktoren

Bei der Verfeinerung der Besetzungsfaktoren wurden die Minimums-koordinaten, wie sie unter α) ermittelt wurden, in allen Rechnungen verwendet. Ausgehend von den Besetzungsfaktoren II 48: 0,312; I 48: 0,265 und 24: 0,177, die den bisherigen Rechnungen zugrunde lagen, wurde zuerst der Besetzungsfaktor der II 48zähligen Punktlage konstant gehalten, während jeweils ein Silberion von der I 48zähligen Punktlage heruntergenommen wurde und auf die 24zählige Punktlage gesetzt wurde. Danach wurde der Minimumbesetzungsfaktor der 24zähligen Punktlage konstant gehalten und die Anzahl der Silberionen der I 48zähligen Punktlage und II 48zähligen Punktlage um jeweils ein Silberion erhöht oder verringert. Darüberhinaus wurden noch Rechnungen ausgeführt, bei denen von der II 48zähligen Punktlage jeweils ein Silberion abgezogen und dieses im Verhältnis a) 4 : 1, b) 3 : 1, c) 2 : 1 auf die I 48zählige Punktlage und 24zählige Punktlage verteilt wurde.

Das tiefste Minimum zeigt Tabelle 26. Hier wurde von der II 48zähligen Punktlage jeweils ein Silberion abgezogen und dieses im Verhältnis 2 : 1 auf die I 48zählige und 24zählige Punktlage aufgeteilt.

Tab. 26: Übersicht über die einzelnen Besetzungsfaktoren und der dazugehörigen R-Werte

|                                                        | II 48 | I 48  | 24    | R-Wert |
|--------------------------------------------------------|-------|-------|-------|--------|
| Besetzungs-<br>faktoren der<br>einzelnen<br>Punktlagen | 0,312 | 0,265 | 0,177 | 0,296  |
|                                                        | 0,291 | 0,278 | 0,190 | 0,293  |
|                                                        | 0,270 | 0,291 | 0,203 | 0,291  |
|                                                        | 0,250 | 0,304 | 0,216 | 0,288  |
|                                                        | 0,229 | 0,317 | 0,229 | 0,287  |
|                                                        | 0,208 | 0,330 | 0,242 | 0,287  |
|                                                        | 0,187 | 0,343 | 0,255 | 0,288  |
|                                                        | 0,166 | 0,356 | 0,268 | 0,290  |
|                                                        | 0,146 | 0,369 | 0,281 | 0,293  |
|                                                        |       |       |       |        |

Die Rechnung zeigt ein relativ scharfes Minimum. Dies ist wert, hervorgehoben zu werden, da dieses Ergebnis, wie schon

die Verfeinerung des Tellurparameters beweist, zeigt, daß die Breite der Minima nicht auf schlechte Intensitätsmessungen zurückzuführen ist, sondern eben darauf, daß den Silberionen nicht mehr eindeutig definierbare Plätze, sondern nur noch Aufenthaltswahrscheinlichkeitsbereiche zugeordnet werden können. Die Besetzungsfaktoren haben keinen Einfluß auf die Größe des Aufenthaltswahrscheinlichkeitsbereichs, sondern geben nur die Anzahl der Silberionen auf der Punktlage überhaupt an. Ihr Einfluß auf den R-Wert ist daher groß, was sich in einem scharfen Minimum ausdrückt; dieses Minimum ist um so überzeugender, wenn man sich die Kleinheit der Änderungsbeträge, die ein Silberion (oder sogar  $\frac{2}{3}$  und  $\frac{1}{3}$  Silberion) darstellt, vor Augen hält.

Somit ergeben sich für die Anzahl der Silberionen auf den einzelnen Punktlagen:

II 48: 9,98 Ag<sup>+</sup>, 24: 5,80 Ag<sup>+</sup>, I 48: 15,84 Ag<sup>+</sup>;

Summe: 31,62      Theorie: 32,00

Der Differenzbetrag von 0,38 Silberionen rührt von Rundungsfehlern her.

## 2.6.5. Wahl einer neuen Raumgruppe

Nachdem nun alle sinnvollen erfolgversprechenden Möglichkeiten, die die Raumgruppe F  $\bar{4}3m$  zur Beschreibung der Struktur lieferte, ausgeschöpft waren und nicht zu einem befriedigenden R-Wert führten, drängte sich die Vermutung auf, daß möglicherweise die Raumgruppe nicht richtig gewählt war. Diese Vermutung gründete sich darauf, daß es immer noch vier Raumgruppen gab, die mit den im kubischen Kristallsystem möglichen Auslöschungsgesetzen nicht ausgeschlossen werden konnten. Die höhersymmetrische Raumgruppe F  $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ , die zu diesen vier Raumgruppen zählt, konnte schon am Anfang der Strukturermittlung als unwahrscheinlich angesehen werden (siehe dazu Tabelle 3). Damit blieben als niedrigersymmetrische Raumgruppen noch F 23, F  $\frac{2}{m}\bar{3}$  und F 432 übrig. Diese Raumgruppen zeigen die gleichen Auslöschungsgesetze wie F  $\bar{4}3m$ . Sollte sich die Raumgruppe F  $\bar{4}3m$  nicht vollständig zur Strukturbeschreibung anwendbar erweisen, so kommt als wahrscheinliche Raumgruppe nur

eine niedrigersymmetrische Raumgruppe in Frage, aber keine höhersymmetrische, da die höhersymmetrischen Raumgruppen noch weniger Möglichkeiten zur Strukturbeschreibung liefern als die Raumgruppe  $F \bar{4}3m$ . Um nicht möglicherweise noch einmal die Raumgruppe wechseln zu müssen, wurde gleich die niedrigstsymmetrische flächenzentrierte Raumgruppe, die es im kubischen Kristallsystem gibt, nämlich  $F 23$  ausgewählt. Die Wahl dieser Raumgruppe wurde noch dadurch erleichtert, daß die beiden anderen in Frage kommenden Raumgruppen  $F \frac{2}{d} 3$  und  $F 432$  zentrosymmetrisch sind und der zentrosymmetrische Fall durch die ersten Rechnungen (Tabelle 3) schon als unwahrscheinlich angesehen werden konnte.

Tabelle 27 zeigt die Punktlagen der Raumgruppe  $F 23$ .

|    |   |    |                                            |                                            | $(0,0,0;$                                  | $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$                         | $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2};$                         | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0);$                        |
|----|---|----|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 48 | h | 1  | $x, y, z;$<br>$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$ | $z, x, y;$<br>$\bar{z}, \bar{x}, \bar{y};$ | $y, z, x;$<br>$\bar{y}, \bar{z}, \bar{x};$ | $x, \bar{y}, \bar{z};$<br>$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$ | $z, \bar{x}, \bar{y};$<br>$\bar{z}, \bar{x}, \bar{y};$ | $y, \bar{z}, \bar{x};$<br>$\bar{y}, \bar{z}, \bar{x};$ |
| 24 | g | 2  | $x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4};$             | $\frac{1}{4}, x, \frac{1}{4};$             | $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, x;$             | $\bar{x}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4};$                   | $\frac{1}{4}, \bar{x}, \frac{1}{4};$                   | $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \bar{x};$                   |
| 24 | f | 2  | $x, 0, 0;$                                 | $0, x, 0;$                                 | $0, 0, x;$                                 | $\bar{x}, 0, 0;$                                       | $0, \bar{x}, 0;$                                       | $0, 0, \bar{x};$                                       |
| 16 | e | 3  | $x, x, x;$                                 | $x, \bar{x}, \bar{x};$                     | $\bar{x}, x, \bar{x};$                     | $\bar{x}, \bar{x}, x;$                                 |                                                        |                                                        |
| 4  | d | 23 | $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4};$   |                                            |                                            |                                                        |                                                        |                                                        |
| 4  | c | 23 | $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4};$   |                                            |                                            |                                                        |                                                        |                                                        |
| 4  | b | 23 | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$   |                                            |                                            |                                                        |                                                        |                                                        |
| 4  | a | 23 | $0, 0, 0;$                                 |                                            |                                            |                                                        |                                                        |                                                        |

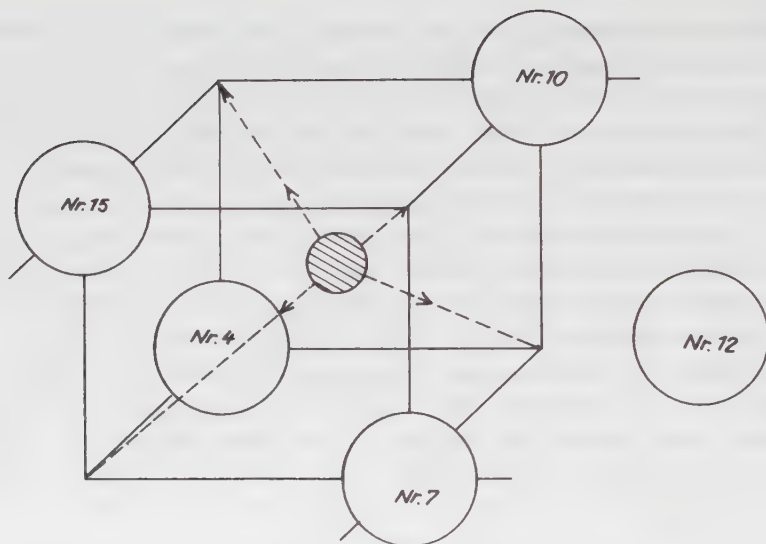
Die Raumgruppe  $F 23$  weist gegenüber der Raumgruppe  $F \bar{4}3m$  eine 48zählige Punktlage auf, die statt  $xxz$  drei freie Parameter  $x, y$  und  $z$  hat. Demgegenüber besitzt die  $F \bar{4}3m$  noch eine 96zählige Punktlage, die in  $F 23$  nicht vorkommt. Da sie aber nicht zur Strukturbeschreibung verwendet wurde, ist sie unbedeutend. Der entscheidende Vorteil, den die Raumgruppe  $F 23$

gegenüber der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  bietet, ist, daß für die 48zählige Punktlage  $x$  und  $y$  im Gegensatz zu  $F\bar{4}3m$  in  $F23$  nicht mehr zwangsläufig gleich sein müssen. Abgesehen davon sind alle anderen Punktlagen identisch. Auch die Beziehungen zwischen den Strukturfaktoren sind die gleichen wie in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ . Die Struktur, wie sie bisher ermittelt wurde, kann also genau so mit  $F23$  beschrieben werden, wenn man in der 48zähligen Punktlage zunächst als Ausgangsparameter  $y = x$  setzt. Dieser neu hinzugewonnene Freiheitsgrad ermöglicht es nun, einen Strukturvorschlag zu überprüfen, der schon am Schluß des Kapitels 2.2. erwähnt wurde, der jedoch wegen der geringen Anzahl von Pulverreflexen nicht untersucht wurde. Da nun die erforderliche Anzahl von genau vermessenen AED-Daten zur Verfügung stand, wurde dieser Strukturvorschlag überprüft.

#### 2.6.5.1. Strukturvorschläge, die durch die Wahl der neuen Raumgruppe möglich wurden

Eine erneute Erörterung der vorausgegangenen Strukturvorschläge und Rechnungen an Hand des Modells ergab, daß man bisher immer davon ausging, daß sich das Silberion der I 48zähligen Punktlage auf die gemeinsame Dreiecksfläche der beiden flächenverknüpften Tellurtetraeder, die hier noch einmal in Abbildung 21 dargestellt sind oder auf die Fläche, die durch die Tellurionen Nr. 15, 4 und 7 gebildet wird, zubewegt. ENGERT hatte gefunden, daß beim  $AgGaTe_2$ -II auch noch eine andere Verteilung der Silberionen möglich ist<sup>4</sup>, nämlich, daß ein Silberion - rechnerisch betrachtet - in vier Teillionen zerfällt, deren Lagen in Richtung auf die Tetraederflächen hin verschoben sind. Dadurch wird den Anionentetraedern ein jeweils kleinerer Kationentetraeder eingeschrieben, dessen Ecken auf die Dreiecksflächen des jeweiligen Anionentetraeders gerichtet sind.

Abbildung 21 zeigt in diesem Zusammenhang die flächenverknüpften Tetraeder der Abbildung 11 gekippt, damit man das Wesen dieses Strukturvorschlages besser erkennen kann.



Die Tellurionen sind in der gleichen Weise numeriert wie in der Abbildung 11. Das 2. Silberion der Abbildung 11 (= Nr. 6) wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

In diesem Strukturvorschlag sollte nun untersucht werden, ob das betrachtete Silberion nicht das gleiche Verhalten zeigt wie das Silberion in  $\text{AgGaTe}_2\text{-II}$ , so daß gleiche oder ähnliche Verhältnisse wie in  $\text{AgGaTe}_2\text{-II}$  vorliegen. Dieser Gedanke lag nahe, da die beiden Verbindungen in zwei Elementen (Ag, Te) übereinstimmen und, was besonders wichtig ist, beide Verbindungen über das gleiche statistisch verteilte Kation verfügen. Um dies untersuchen zu können, benötigte man die 48zählige Punktlage der Raumgruppe F 23, da das Silberion die Flächendiagonale mit den Koordinaten  $xxz$  verläßt und Lagen annimmt, die man nur noch mit  $x$ ,  $y$  und  $z$  beschreiben kann, was nur mit der 48zähligen Punktlage in F 23 möglich ist.

Zunächst wurde der Mittelpunkt der Tetraederfläche, die von den Tellurionen Nr. 15, 7 und 10 gebildet wird und die Tetraederfläche I genannt sei, ausgerechnet. Die Mittelpunktskoordinaten lauten:

$$x_I = 0,208; \quad y_I = 0,125 \text{ und } z_I = 0,541.$$

Die Tetraederfläche II, die von den Tellurionen Nr. 15,4 und 10 gebildet wird, hat als Mittelpunktswerte:

$$x_{II} = 0,125; \quad y_{II} = 0,208 \text{ und } z_{II} = 0,541.$$

Als erstes galt es nun herauszufinden, ob sich nicht das Silberion der I 48zähligen Punktlage in dieser Tetraederflächenmitte befindet.  $x_I$ ,  $y_I$  und  $z_I$  wurden in die 48zählige Punktlage eingesetzt; die Minimumparameter einschließlich der Besetzungsfaktoren wurden hierbei unverändert gelassen.

Ergebnis:  $R = 0,363$

Damit ist bewiesen, daß sich das Silberion nicht im Dreiecksmittelpunkt aufhält. Es kann aber sein, daß das Silberion über dem Tetraedermittelpunkt angeordnet ist. Daher wurden  $x_I$ ,  $y_I$  und  $z_I$  dreidimensional verfeinert. Das R-Wertminimum lag bei  $x = 0,198$ ;  $y = 0,135$ ;  $z = 0,537$ . Der R-Wert betrug 0,351.

Der analoge Fall, daß sich das Silberion im Mittelpunkt der Tetraederfläche II oder geringfügig darüber aufhält, erbrachte als besten R-Wert:  $R = 0,354$ .

Somit scheiden beide Anordnungen für sich allein betrachtet aus.

Einem weiteren Strukturvorschlag wurde die Annahme zugrunde gelegt, daß sich das Silberion der I 48zähligen Punktlage "teilt" und daß im Mittel je  $\frac{1}{2}$  Silberion in Richtung auf die Tetraederflächenmittelpunkte der Tetraederflächen I und II angeordnet ist oder sich gar in den Mittelpunkten selbst befindet. Daher wurden die Mittelpunktswerte der Tetraederflächen I und II jeweils in die 48zählige Punktlage eingesetzt, und unter Beibehaltung aller übrigen Parameter und Punktlagen wurde der R-Wert ausgerechnet. Die Besetzungsfaktoren für die beiden 48zähligen Punktlagen betrugen je Punktlage 0,115, da es keinen Grund gab, warum man von der naheliegenden Gleichverteilung abgehen sollte. Gleichzeitig wurde, um der Möglichkeit, daß das Silberion aus dem Tetraederflächenmittelpunkt verschoben ist, Rechnung zu tragen, der z-Parameter in Schritten von 0,001 verändert. Sollte der gleiche oder ein ähnlicher Fall vorliegen, wie in  $\text{AgGaTe}_2$ -II, so müßte sich auf jeden Fall der R-Wert verringern.

Ergebnis:  $R = 0,333$

Wie sich nachträglich herausstellte, erzeugen beide 48zählige Punktlagen, die aus den Mittelpunktskoordinaten der Tetraederflächen I und II hervorgehen, die 96zählige Punktlage x, y und z der Raumgruppe  $F \bar{4}3m$ , so daß man sich mit diesem Strukturvorschlag wieder in der Raumgruppe  $F \bar{4}3m$  befand, was aber keine Auswirkungen auf den R-Wert hat.

Diese Rechnungen zeigen, daß in  $Ag_8GeTe_6$  die Verteilung der Silberionen doch eine andere ist, als sie in  $AgGaTe_2$ -II beobachtet wird.

Auf der Suche nach weiteren leeren Tellurtetraedern, die noch nicht untersucht wurden, weil die Raumgruppe  $F \bar{4}3m$  es nicht gestattete, vom Mittelpunkte, der auf der Flächendiagonale liegt, abzuweichen, stieß man auf den Tetraeder, der von den Tellurionen  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}) = \text{Nr. 12}$ ;  $(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}) = \text{Nr. 3}$ ;  $(\frac{3}{8} \frac{7}{8} \frac{5}{8}) = \text{Nr. 19}$  und  $(\frac{5}{8} \frac{7}{8} \frac{3}{8}) = \text{Nr. 2}$  gebildet wird.

Daher wurde sein Mittelpunkt ausgerechnet:  $y_M = 0,729$ ;  $x_M = 0,572$ ;  $z_M = 0,572$ . Nachdem man sich vergewisserte, daß dieser Mittelpunkt nicht schon durch die I oder II 48zählige Punktlage beschrieben wurde, wurden die Mittelpunktskoordinaten in die 48zählige Punktlage eingesetzt, um zu überprüfen, ob diese Tetraeder mit Silberionen besetzt sind. Die aus den Mittelpunktskoordinaten hervorgehende neue 48zählige Punktlage sei III 48zählige Punktlage genannt. Da es auch möglich ist, daß diese neue 48zählige Punktlage eine andere bereits bestehende 48zählige Punktlage ersetzt, wurden mehrere Kombinationen überprüft.

Tabelle 28 gibt einen Überblick über die gerechneten Kombinationen der 48zähligen Punktlagen.

| Nr. | I | II | III | R-Wertminimum |
|-----|---|----|-----|---------------|
| a   |   | +  | +   | 0,331         |
| b   | + |    | +   | 0,308         |
| c   | + | +  | +   | 0,302         |
| d   | + | +  | +   | 0,313         |

Die Rechnung c unterscheidet sich von der Rechnung d dadurch, daß in d die Silberionen gleichmäßig statistisch über alle Punktlagen verteilt sind, während in c die Besetzungsfaktoren von I und III gleich groß sind, nämlich 0,115.

x und y der III 48zähligen Punktlage wurden zweidimensional verfeinert, um zu überprüfen, ob das Silberion nicht aus dem Mittelpunkt verschoben ist. Parameter und Besetzungsfaktoren blieben sonst stets die gleichen wie am R-Wertminimum von 0,287.

Wie die Tabelle 28 zeigt, schließen die R-Wertverschlechterungen auch solche Anordnungen der Silberionen aus.

Die erwähnte Suche nach weiteren leeren Tetraedern ergab, daß der Tetraeder, der von den Tellurionen  $\left(\frac{1}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8}\right)$  = Nr. 20;  $\left(\frac{3}{8} \frac{7}{8} \frac{5}{8}\right)$  = Nr. 19;  $\left(\frac{3}{8} \frac{5}{8} \frac{7}{8}\right)$  = Nr. 13 und  $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$  = Nr. 12 gebildet wird, ebenfalls unbesetzt ist. Vergleicht man diesen Tetraeder mit dem vorher untersuchten Tetraeder, so fällt auf, daß sich beide Tetraeder in einem wesentlichen Punkte unterscheiden. Bei dem in d untersuchten Tetraeder sitzen zwei Tellurionen auf zwei vierzähligen Punktlagen (nämlich Nr. 12 und Nr. 3), während bei dem hier betrachteten Tetraeder, nur das Tellurion Nr. 12 auf einer vierzähligen Punktlage sitzt. Die restlichen Tellurionen stammen von der 16zähligen Punktlage. Daher handelt es sich um zwei verschiedene Tetraederarten. Das Wesen dieses Strukturvorschlages bestand nun darin zu untersuchen, ob nicht dieser Tellurtetraeder von Silberionen besetzt ist. Die Mittelpunktskoordinaten dieses Tetraeders lauten:  $x_M = 0,3625$ ;  $y_M = 0,6375$  und  $z_M = 0,6375$ . Wie man sieht, besteht die Beziehung:  $y = 1 - x$ .

Setzt man die Mittelpunktskoordinaten in die 48zählige Punktlage ein, um zu überprüfen, ob nicht die Mittelpunkte bereits durch vorhandene 48zählige Punktlagen beschrieben wurden, so findet man, daß je drei Koordinatentripel zusammenfallen, und die 48zählige Punktlage damit in eine 16zählige Punktlage xxx übergeht. Darin liegt der entscheidende Unterschied zum Tellurtetraeder, der in c untersucht wurde und dessen Mittelpunkt auf einer 48zähligen Punktlage sitzt, während dieser Tellurtetraedermittelpunkt auf einer 16zähligen Punktlage sitzt. Ausgehend von einer Besetzung der 16zähligen Punktlage mit 5  $Ag^+$  Ionen galt es, herauszufin-

den, wieviel Silberionen auf der 16zähligen Punktlage untergebracht sind, wobei gleichzeitig der Parameter der 16zähligen Punktlage  $x$  in Schritten von 0,001 Einheiten verändert wurde. Darüberhinaus untersuchte man, ob sich nicht eine andere Silberpunktlage durch die 16zählige Punktlage ersetzen läßt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in der Tabelle 29 zusammengestellt.

Tab. 29: Ergebnisse der Rechnungen zur Ermittlung der Silberionenverteilung unter Berücksichtigung der 16zähligen Punktlage

|                                             | Nr. | I 48  | II 48 | 24    | 16    | R-Wert-minimum | Minimums-kordinate d. 16zähl. Punktlage |
|---------------------------------------------|-----|-------|-------|-------|-------|----------------|-----------------------------------------|
| Besetzungsfaktoren der einzelnen Punktlagen | 1   | 0,281 | 0,180 | 0,186 | 0,312 | 0,326          | $x = 0,362$                             |
|                                             | 2   | 0,291 | 0,187 | 0,208 | 0,250 | 0,319          | $x = 0,362$                             |
|                                             | 3   | 0,235 | 0,235 | 0,235 | 0,235 | 0,323          | $x = 0,362$                             |
|                                             | 4   | 0,300 | 0,194 | 0,214 | 0,187 | 0,310          | $x = 0,362$                             |
|                                             | 5   | 0,330 | 0,208 | -     | 0,362 | 0,322          | $x = 0,362$                             |
|                                             | 6   | -     | 0,208 | 0,242 | 0,990 | 0,459          | $x = 0,372$                             |
|                                             | 7   | 0,330 | -     | 0,242 | 0,623 | 0,367          | $x = 0,362$                             |

Die Parameter der übrigen Punktlagen waren stets die Minimumsparameter des bisher besten R-Wertes von 0,287.

#### Zusammenfassung:

Die ersten vier Teilrechnungen ergaben, daß der R-Wert um so besser wird, je weniger Silberionen sich auf der 16zähligen Punktlage befinden. Die darauffolgenden nächsten drei Teilrechnungen bewiesen, daß keine der bisher bewährten Silberpunktlagen durch die 16zählige Punktlage ersetzt werden kann. Somit muß man daraus schließen, daß die 16zählige Punktlage keinen Beitrag zur Strukturbeschreibung liefert und diese 16 Tetraeder in Wirklichkeit unbesetzt sind. Bemerkenswert ist, daß stets - wie sich schon in früheren Rechnungen und Strukturvorschlägen gezeigt hat -

eine statistische Gleichverteilung über alle Punktlagen eine R-Wertverschlechterung nach sich zieht.

Für die Strukturbeschreibung ergeben sich somit aus den bisherigen Rechnungen folgende kristallographischen Daten, die in der Tabelle 29a zusammengefaßt sind.

Tab. 29a: Kristallographische Daten von  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$

|                                            |                                            |
|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Kristallsystem:                            | kubisch                                    |
| Raumgruppe:                                | $F 23 - T^2$                               |
| Achse:                                     | $a = 11,563 \pm 0,002 \text{ \AA}$         |
| Volumen:                                   | $V = 1546,1 \text{ \AA}^3$                 |
| Anzahl der Formeleinheiten/Elementarzelle: | $z = 4$                                    |
| Dichte:                                    | $\rho = 7,18 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ |
| Punktlagen:                                |                                            |
| Ge:                                        | 4 Ge in 4 a                                |
| Te:                                        | 4 Te in 4 b                                |
|                                            | 4 Te in 4 d                                |
|                                            | 16 Te in 16 e                              |
|                                            | mit $x = 0,125$                            |
| Ag:                                        | 15,84 Ag statistisch in                    |
|                                            | 48 h mit $x = 0,174$ ;                     |
|                                            | $z = 0,495$                                |
|                                            | 9,98 Ag statistisch in                     |
|                                            | 48 h mit $x = 0,581$ ;                     |
|                                            | $z = 0,712$                                |
|                                            | 5,80 Ag statistisch in                     |
|                                            | 24 g mit $x = 0,530$                       |
| R-Wert:                                    | 0,287                                      |

### 2.6.6. Wahl einer neuen Raumgruppe

Eine Erörterung der bisher ausgeführten Rechnungen, die eine Auffüllung der noch frei stehenden Tetraederplätze zum Ziel hatten, ergab, daß durch die Anwendung der 48zähligen und der 16zähligen Punktlagen, die auch einer Abweichung der Mittelpunktskordinaten Rechnung trugen, alle sinnvollen Möglichkeiten durchgerechnet worden waren. In Anbetracht der Tatsachen, daß

- 1) der R-Wert noch nicht ein zufriedenstellendes Niveau erreicht hatte und dafür weder Absorption noch Temperaturfaktor voll verantwortlich gemacht werden konnten,
- 2) man sich schon in der niedrigstsymmetrischen kubisch flächenzentrierten Raumgruppe befand,

blieb trotz der in Kapitel 2.5.2. angeführten Beweise für die Flächenzentrierung nur noch eine Möglichkeit übrig, die so selten ist, daß man ihr Vorliegen stets mit einer äußerst geringen Wahrscheinlichkeit bewertete, nämlich die Möglichkeit, daß die Raumgruppe nicht flächenzentriert ist, sondern einfach (primitiv).

Angesichts eines solchen Falls bleibt, da an der Metrik der Raumgruppe nicht zu rütteln ist, nur noch die Raumgruppe P 23, die niedrigstsymmetrische Raumgruppe des kubischen Kristallsystems überhaupt, übrig.

Theoretisch ist diese Raumgruppe nur dadurch möglich, daß man davon ausgeht, daß alle primitiv indizierbaren Reflexe zu schwach sind, um beobachtet zu werden. Diese Auslöschung kann ihre Ursachen darin haben, daß

- a) sich das Streuvermögen der einzelnen Ionenarten stark unterscheidet und die stark streuenden Ionenarten ein streng kubisch flächenzentriertes Gitter aufbauen, während die schwach streuende Ionenart ein primitives Gitter besetzt, dessen Abweichungen vom flächenzentrierten obendrein gering sind, so daß einzig und allein die stark streuenden Ionenarten den Gittertyp bestimmen;
- b) die Ionen des primitiven Teilgitters zufällig so angeordnet sind und sich ihr Streuvermögen ebenfalls zufällig so ver-

hält, daß sich ihre Beiträge zu den Struktur Faktoren nur auf die flächenzentriert indizierbaren Reflexe auswirken, aber nicht auf die einfach indizierbaren Reflexe.

Welch seltener Fall hier vorliegen muß, macht noch einmal die Tatsache deutlich, daß Präzessionsaufnahmen mit  $\text{MoK}\alpha$  Strahlung und langer Bestrahlungszeit zu keinem Verdacht Anlaß gab, es könnte sich nicht um ein flächenzentriertes, sondern um ein primitives Gitter handeln. Das gleiche gilt für Guinieraufnahmen. Andererseits wird man zu dieser Wahl der Raumgruppe P 23 in der Hoffnung veranlaßt, die abweichenden Intensitäten der Reflexe (006), (008) und (0012) in das rechte Lot bringen zu können. Diese drei Reflexe, insbesondere der sehr starke Reflex (006) waren stets erheblich zu schwach berechnet, eine Erscheinung, die noch auf einen Mangel des Modells hindeutet. Ein weiterer Grund, diese Raumgruppe nicht für unmöglich, ja sogar als nicht unwahrscheinlich anzusehen, liegt darin, daß die Pulverintensitäten von  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung in der Rechnung Nr. 22 trotz des guten R-Wertes von 0,200 keinen Absorptionseinfluß zeigten.

Tabelle 30 zeigt die in der Raumgruppe P 23 möglichen Punkt-lagen.

|    |   |     |                                          |                                      |                                      |                                                  |                                                  |                                                  |
|----|---|-----|------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 12 | j | 1   | $x, y, z;$<br>$\bar{x}, y, \bar{z};$     | $z, x, y;$<br>$\bar{z}, x, \bar{y};$ | $y, z, x;$<br>$\bar{y}, z, \bar{x};$ | $x, \bar{y}, \bar{z};$<br>$\bar{x}, \bar{y}, z;$ | $z, \bar{x}, \bar{y};$<br>$\bar{z}, \bar{x}, y;$ | $y, \bar{z}, \bar{x};$<br>$\bar{y}, \bar{z}, x;$ |
| 6  | i | 2   | $x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$           | $\frac{1}{2}, x, \frac{1}{2};$       | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, x;$       | $\bar{x}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$             | $\frac{1}{2}, \bar{x}, \frac{1}{2};$             | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{x};$             |
| 6  | h | 2   | $x, \frac{1}{2}, 0;$                     | $0, x, \frac{1}{2};$                 | $\frac{1}{2}, 0, x;$                 | $\bar{x}, \frac{1}{2}, 0;$                       | $0, \bar{x}, \frac{1}{2};$                       | $\frac{1}{2}, 0, \bar{x};$                       |
| 6  | g | 2   | $x, 0, \frac{1}{2};$                     | $\frac{1}{2}, x, 0;$                 | $0, \frac{1}{2}, x;$                 | $\bar{x}, 0, \frac{1}{2};$                       | $\frac{1}{2}, \bar{x}, 0;$                       | $0, \frac{1}{2}, \bar{x};$                       |
| 6  | f | 2   | $x, 0, 0;$                               | $0, x, 0;$                           | $0, 0, x;$                           | $\bar{x}, 0, 0;$                                 | $0, \bar{x}, 0;$                                 | $0, 0, \bar{x};$                                 |
| 4  | e | 3   | $x, x, x;$                               | $x, \bar{x}, \bar{x};$               | $\bar{x}, x, \bar{x};$               | $\bar{x}, \bar{x}, x;$                           |                                                  |                                                  |
| 3  | d | 222 | $\frac{1}{2}, 0, 0;$                     | $0, \frac{1}{2}, 0;$                 | $0, 0, \frac{1}{2};$                 |                                                  |                                                  |                                                  |
| 3  | c | 222 | $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$           | $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2};$       | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0;$       |                                                  |                                                  |                                                  |
| 1  | b | 23  | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$ |                                      |                                      |                                                  |                                                  |                                                  |
| 1  | a | 23  | $0, 0, 0;$                               |                                      |                                      |                                                  |                                                  |                                                  |

Die Strukturbeschreibung auf dem jetzigen Stand sieht in der Raumgruppe P 23 folgendermaßen aus:

$$\begin{array}{ll}
 4 \text{ Ge in } 1 \text{ a und } 3 \text{ c} & 4 \text{ Te in } 4 \text{ e mit } x = \frac{1}{8} \\
 4 \text{ Te in } 1 \text{ b und } 3 \text{ d} & 12 \text{ Te in } 12 \text{ j mit } x = \frac{1}{8}, y = \frac{5}{8} \\
 4 \text{ Te in } 4 \text{ e mit } x = \frac{3}{4} & \text{und } z = \frac{5}{8}
 \end{array}$$

Die beiden 48zähligen Punktlagen können durch eine je vierfache Besetzung der 12zähligen Punktlage 12 j 1 ersetzt werden und die 24zählige kann durch eine doppelte Besetzung dieser 12zähligen Punktlage ersetzt werden. Die sich daraus ergebenden 12zähligen Punktlagen haben als Parameter

|       |     |             |             |             |
|-------|-----|-------------|-------------|-------------|
|       | 1)  | $x = 0,174$ | $y = 0,174$ | $z = 0,495$ |
|       | 2)  | $x = 0,174$ | $y = 0,674$ | $z = 0,995$ |
| I 48  | 3)  | $x = 0,495$ | $y = 0,674$ | $z = 0,674$ |
|       | 4)  | $x = 0,174$ | $y = 0,995$ | $z = 0,674$ |
|       | 5)  | $x = 0,581$ | $y = 0,581$ | $z = 0,712$ |
|       | 6)  | $x = 0,581$ | $y = 0,081$ | $z = 0,212$ |
| II 48 | 7)  | $x = 0,712$ | $y = 0,081$ | $z = 0,081$ |
|       | 8)  | $x = 0,581$ | $y = 0,212$ | $z = 0,081$ |
|       | 9)  | $x = 0,530$ | $y = 0,250$ | $z = 0,250$ |
| 24    | 10) | $x = 0,030$ | $y = 0,250$ | $z = 0,750$ |

Hierzu kommen noch die Besetzungsfaktoren, die natürlich nicht gleich zu sein brauchen, die aber für die weiteren Rechnungen in erster Näherung für alle diejenigen 12zähligen Punktlagen, die gemeinsam aus einer höherzähligen Punktlage hervorgingen, als gleich groß angenommen wurden.

Verläßt man die Raumgruppe F  $\bar{4}3m$  und verwendet die Raumgruppe P 23, so verfünffacht sich die Zahl der Parameter. Insgesamt sind in P 23 einschließlich der Besetzungsfaktoren 45 Parameter zu berücksichtigen. Allein für das Tellur erhöht sich die Anzahl der Parameter auf 5, während in den Raumgruppen F  $\bar{4}3m$  und F 23 nur je 1 Parameter nötig war, um das Anionengitter zu beschreiben. Es ist nun denkbar, daß bei der Verfeinerung des Tellurparameters, so wie er aus der letzten Verfeinerung hervorging, nur deshalb der ideale Parameter (ideal deshalb, weil sich  $x = \frac{1}{8}$  mit-

tels theoretischer Überlegungen aus dem Bindungsabstand ergab) entstand, weil es keine anderen Tellurparameter ergab, so daß sich der ideale Parameter möglicherweise als Mittelwert aus den x, y und z Werten bildete. Eine solche Abweichung kann nur sehr gering sein, weil sonst eine möglicherweise vorhandene starke Verzerrung zur Entstehung von einfach indizierbaren Reflexen Anlaß gegeben hätte. Von der (hypothetischen) Möglichkeit, daß sich diese Verzerrung ausschließlich auf die beobachteten Reflexe auswirkt und nicht auf die unbeobachteten, sei hier abgesehen. Aus diesem Grunde wurden die fünf Parameter des Tellurs innerhalb eines weiten Bereiches in Schritten von 0,001 Einheiten verändert. Diese Untersuchung des Tellurteilgitters wurde auch unter dem Gesichtspunkt einer späteren Fourier- und Differenzfouriersynthese, die es gestatten sollte, die Lage der zahlreichen Silber(teil)-ionen zu kontrollieren, durchgeführt.

Diese Veränderungen der Tellurparameter ergaben, daß für die 12-zählige Punktlage und für die vierzählige Punktlage, deren Parameter  $x = \frac{1}{8}$  beträgt, stets die Ausgangswerte, also die idealen Parameterwerte das Minimum des R-Wertes erzeugten. Dagegen lieferte die Veränderung der vierzähligen Punktlage mit  $x = 0,750$  als Ausgangsparameter einen einfachen und durch seine Einfachheit sehr schönen Beweis dafür, daß das Gitter in Wirklichkeit nicht kubisch flächenzentriert ist, sondern primitiv.

Wie die Tabelle 31 zeigt, führt die Veränderung des x-Parameters dieser vierzähligen Punktlage xxx zu einem scharfen, tieferen R-Wertminimum bei  $x = 0,768$ .

Tab. 31:

|   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| x | 0,750 | 0,760 | 0,765 | 0,766 | 0,767 | 0,768 | 0,769 | 0,770 | 0,771 |
| R | 0,287 | 0,263 | 0,250 | 0,249 | 0,247 | 0,246 | 0,247 | 0,248 | 0,250 |

Das Minimum bei  $x = 0,768$  ist auch insofern bemerkenswert, als die beträchtliche Verringerung des R-Wertes um 0,041 auf nur vier Tellurionen zurückzuführen ist. Dieses Minimum bei  $x = 0,768$  kann nur durch die vierzählige Punktlage 4 e in P 23 beschrieben wer-

den, da in F 23 und F 43 m es keine Punktlage gibt, die es gestattet, diese vier Koordinatentripel zu erzeugen. So muß man in F 23 und F 43 m stets  $x = 0,750$  angeben, um die vier Tellurionen unterbringen zu können und man verschlechtert so den R-Wert.

Damit ergibt sich nun folgendes Bild hinsichtlich des Tellurteilgitters und Germanium. 20 Tellurionen und die Germaniumionen bauen ein streng kubisch flächenzentriertes Gitter mit den idealen Parametern auf und nur vier Tellurionen weichen deutlich vom kubisch flächenzentrierten Gitter ab und erzeugen somit die Symmetrie eines letzten Endes einfachen kubischen Gitters.

Die Abhängigkeit des R-Wertes vom Parameter zeigt wiederum - in Übereinstimmung mit den in Kapitel 2.6.4.3. angeführten Gründen - scharfe Minima sowohl bei der Veränderung der Parameter der 12zähligen Punktlage als auch bei den vierzähligen Punktlagen.

Wie die Präzessions- und Guinieraufnahmen - von den Weissenberg- und Debye-Scherreraufnahmen sei hier abgesehen, da bei ihnen die Absorption nicht vernachlässigbar ist - zeigen, scheint die in Kapitel 2.6.4.3. erörterte Möglichkeit vorzuliegen, daß sich die Verzerrung des flächenzentrierten zum einfachen Gitter nur auf die flächenzentriert indizierbaren Reflexe auswirkt und nicht auf die einfach indizierbaren.

Dieser Einfluß scheint bei den höher indizierten Reflexen - hier insbesondere bei den ( $\bar{h}hl$ )-, ( $h\bar{h}l$ )- usw. Reflexen - zuzunehmen, wie die Aufteilung der Reflexe in Schichten und die damit verbundene R-Wertverschlechterung beweist.

Hinsichtlich des Silberteilgitters beinhaltet die Wahl der Raumgruppe P 23 eine Vielzahl von Möglichkeiten, auf die an dieser Stelle eingegangen werden soll.

- 1) Die beiden 48zähligen Punktlagen und die 24zählige Punktlage zerfallen in insgesamt zwölf 12zählige Punktlagen, so daß es nunmehr keine Gruppen von 48 gleichwertigen Koordinatentripeln und 24 gleichwertigen Koordinatentripeln mehr gibt, sondern nur noch zwölf gleichwertige Koordinatentripel. Wie schon in Kapitel 2.2. erörtert, sind die beiden 48zähligen Punktlagen nicht symmetrisch gleichwertig. Diese Symmetriegleichwer-

tigkeit könnte aber jetzt, da die 48zähligen Punktlagen in 12zählige Punktlagen aufgelöst sind, teilweise herbeigeführt werden, da nunmehr  $x$ ,  $y$  und  $z$  aller 12zähligen Punktlagen unabhängig voneinander sind und daher zwei oder mehr 12zählige Punktlagen symmetrisch gleichwertig sein können. Dies hätte zur Folge, daß z.B. eine Gruppe von 12zähligen Punktlagen die genauen Tetraedermittelpunkte beschreibt, während eine andere Gruppe Silberionen enthält, die deutlich aus den Tetraedermittelpunkten herausgerückt sind.

- 2) Eine weitere Gleichwertigkeit könnte innerhalb einer früheren 48zähligen Punktlage erzeugt werden. Denn betrachtet man die Silberionen in Abbildung 11, die beide der I 48zähligen Punktlage angehören, so stellt man fest, daß sie die Parameter der Silberionen nicht gleichsinnig verändern. Wenn man z.B. den  $x$ -Parameter des Silberions Nr. 5 vergrößert, so verringert sich durch die Beziehung  $x' = 0,500 - x$  der Parameter des Silberions Nr. 6, so daß beide einander näherrücken, was energetisch ungünstig ist. Sie verändern ihre Lage zueinander gegensinnig. In der Raumgruppe P 23 sind die Silberionen der ersten 48zähligen Punktlage zu zwölf Einheiten "entkoppelt". Das gleiche gilt natürlich für die II 48zählige Punktlage und für die 24zählige Punktlage. Jetzt kann sich der  $x$ -Parameter des Silberions Nr. 5 vergrößern und gleichzeitig auch der  $x$ -Parameter des Silberions Nr. 6. Gleiches gilt für  $y$  und  $z$ , was noch einmal die Zahl der möglichen Anordnungen vervielfacht.
- 3) Eine weitere große Gruppe der nur in P 23 möglichen Silberionen-anordnungen besteht darin, daß insgesamt zur Strukturbeschreibung weniger 12zählige Punktlagen benötigt werden, als sich aus der Strukturbeschreibung durch F 43 m und F 23, bei denen man unbedingt 48zählige Punktlagen benutzen mußte, ergeben. Dies würde bedeuten, daß weniger Tellurtetraeder besetzt sind.

Tabelle 32 gibt die Anzahl der Rechnungen an, die nach den Gesetzen der Kombinatorik erforderlich sind, um nachzuprüfen, ob die Struktur nicht mit 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 12zähligen Punktlagen weniger besser beschrieben werden kann.

Tab. 32: Übersicht über die Anzahl der Möglichkeiten

| n | Formel                                  | Anzahl der Möglichkeiten |
|---|-----------------------------------------|--------------------------|
| 1 | $\begin{pmatrix} 12 \\ 1 \end{pmatrix}$ | 12                       |
| 2 | $\begin{pmatrix} 12 \\ 2 \end{pmatrix}$ | 66                       |
| 3 | $\begin{pmatrix} 12 \\ 3 \end{pmatrix}$ | 220                      |
| 4 | $\begin{pmatrix} 12 \\ 4 \end{pmatrix}$ | 495                      |
| 5 | $\begin{pmatrix} 12 \\ 5 \end{pmatrix}$ | 792                      |
| 6 | $\begin{pmatrix} 12 \\ 6 \end{pmatrix}$ | <u>924</u>               |
|   |                                         | Summe: 2.509             |

n = Anzahl der 12zähligen Punktlagen, die daraufhin überprüft werden müßten, ob sie zur Beschreibung der Struktur weggelassen werden können.

Angesichts des niedrigen R-Wertes ist es unwahrscheinlich, daß noch mehr 12zählige Punktlagen zur Strukturbeschreibung überflüssig sind. Daher beschränkte man sich bei der Ausrechnung auf sechs. In dieser Summe von 2.509 verschiedenen Anordnungen der Silberionen sind noch nicht die möglichen Veränderungen der Besetzungsfaktoren enthalten, die die Anzahl der Möglichkeiten, wollte man sie auf die gleiche Weise ermitteln, in astronomische Größenordnungen ansteigen ließe.

- 4) Eine weitere Möglichkeit der Silberionenordnung kann z.B. darin bestehen, daß die symmetrisch gleichwertigen Silberionen nicht auf einer 12zähligen, sondern auf z.B. zwei 12zähligen Punktlagen sitzen, dergestalt, daß je 6 Silberionen auf der ersten der beiden 12zähligen Punktlagen und die anderen sechs symmetrisch gleichwertigen Silberionen auf der zweiten 12zähligen Punktlage sitzen. Das gleiche kann natürlich für die je sechs restlichen Silberionen gelten. Ist nun die eine Silberionenart deutlich aus dem Tetraedermittelpunkt nach der einen Seite und die andere Silberionenart nach der

entgegengesetzten Seite herausgerückt, so ergibt sich wiederum als Mittelwert ungefähr der Mittelpunkt. In der 48zähligen Punktlage bekam man dadurch einen Mittelwert, der schematisch auf die 12zähligen Punktlagen übertragen wurde. Einen solchen Fall kann auch die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate nicht lösen, da der Verbesserung des R-Wertes durch die ersten sechs Silberionen einer Verschlechterung des R-Wertes durch die zweiten sechs Silberionen der gleichen 12zähligen Punktlage gegenübersteht, so daß letzten Endes keine R-Wertänderung eintritt.

Diese Probleme und die übergroße Anzahl von 45 Parametern ließen den Arbeitsaufwand für eine Verfeinerung der Parameter und der Besetzungsfaktoren weit über das sinnvoll noch vertretbare Maß hinaus ansteigen. Obendrein zeigt die unter dem Punkt 4 erörterte Möglichkeit, daß selbst eine solche Verfeinerung keine Gewähr dafür bietet, den R-Wert weiter senken zu können.

Um nun die unter 1 bis 4 aufgezählten Schwierigkeiten lösen zu können, bedurfte es Methoden, die es gestatten, Punktlagen eindeutig nachzuweisen, indem sie die Silberionen, die auf ihnen sitzen, sichtbar zu machen erlauben. Als aussichtsreichste Methode bot sich, da das Germanium- und das Tellurteilgitter einen sehr vernünftigen Eindruck machen und bereits kräftig zum R-Wertminimum beitrugen, die Differenzfouriersynthese an.

#### 2.6.6.1. Differenzfouriersynthese von $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$

Das Wesen der Differenzfouriersynthese besteht darin, daß man die Differenz der Strukturamplituden  $|F_{\text{beob}} - F_{\text{ber}}|$  bildet und mit diesen Werten eine Fouriersynthese durchführt. Wurde ein Atom richtig gesetzt, so verschwindet das Maximum in der Differenzfouriersynthese. Ist dagegen die Lage des gesuchten Ions oder Atoms noch nicht genau bestimmt, so entsteht um die Lage seines Maximums in der Elektronendichtefunktion in der entsprechenden Differenzfouriersynthese ein Minimum und ein Maximum. Die Parameter können dadurch verbessert werden, daß man das Atom in Richtung des steilsten Anstiegs des Maximums der Differenzfouriersyn-

these verschiebt. Die Differenzfouriersynthese eignet sich besonders gut dazu, leichte Atome neben schweren, also solchen mit einem erheblich größeren Atomformfaktor sichtbar zu machen. Im Falle des Silbergermaniumtellurides haben zwar die Telluratome und die Silberatome in erster Näherung den gleichen Atomformfaktor, nämlich 52 für Tellur (bei  $\frac{\sin \vartheta}{\lambda} = 0$ ) und 49 für Silber (bei  $\frac{\sin \vartheta}{\lambda} = 0$ ). Da jedoch die Silberionen statistisch verteilt sind, beträgt ihr Atomformfaktor nicht  $f_{Ag}$ , sondern  $f_{Ag} \cdot \text{Mal}$  (Mal = Besetzungsfaktor). Er wird also, da Mal stets kleiner ist als 1 (stark) verringert.

Zur praktischen Durchführung wurden aus den gemessenen 2.013 Reflexen alle (hk0)-Reflexe ausgesucht. Von den beobachteten F-Werten wurden die für die verschiedenen Strukturmodelle berechneten F-Werte subtrahiert und mit den Differenzen die Fouriersynthesen gerechnet. Die Ergebnisse waren allerdings nicht widerspruchsfrei zu deuten. Zum Teil mag dafür der Absolutangleich der beobachteten an die berechneten Intensitäten verantwortlich sein. Wenn es bei Differenzfouriersynthesen normalerweise nur um das Auffinden leichter Atome in einer ansonsten schweren Verbindung geht, wirkt sich ein Angleichungsfehler nur schwach aus. Im vorliegenden Fall sollten die relativ schweren Silberatome bestimmt werden. Dabei muß ein Angleichungsfehler wesentlich stärker in das Gewicht fallen.

#### 2.6.6.2. Fouriersynthese von $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$

Nachdem die Differenzfouriersynthese zur Lösung der oben angeführten Probleme versagte, wurde eine Fouriersynthese gerechnet. Bei der Fouriersynthese ermittelt man die Elektronendichteverteilung im Kristallraum.

Die Lagen der Atome ergeben sich in der Projektion als Maxima der Elektronendichte zu erkennen. Wegen des Phasenproblems ist es erforderlich, daß das Vorzeichen einer großen Anzahl von Phasen richtig ausgerechnet wird. Dies ist dann gewährleistet, wenn die Lagen der stark streuenden Atome bereits richtig erkannt wurden,

mit anderen Worten: wenn das Teilgitter der stark streuenden Atome bereits richtig ist.

Bei dieser Fouriersynthese wurden die Lagen aller Atome einschließlich der Besetzungsfaktoren, wie sie dem R-Wertminimum von 0,246 entsprachen, eingelesen. Stimmen die Lagen der Atome, so müssen sie in der Projektion Maxima der Elektronendichte erzeugen. Stimmen die angegebenen Koordinaten mit der Wirklichkeit nicht überein, so beobachtet man an dieser Stelle kein Elektronendichtemaximum. Sind an einer Stelle des Kristallgitters Atome vorhanden, die jedoch noch nicht erkannt und eingelesen wurden, so erzeugt die Fouriersynthese an diesen Stellen ein Elektronendichtemaximum. Sie macht auf diese Weise die noch nicht erkannten Atome sichtbar. Da in der Projektion mehrere Atome zusammenfallen, ist es erforderlich, daß man zur Deutung der Fouriersynthese die Höhen der Maxima mit heranzieht.

#### Auswertung der Fouriersynthese ((hk0)-Projektion)

Die Fouriersynthese führte zu zahlreichen Maxima, die sich hinsichtlich ihrer Höhen in vier Gruppen einteilen ließen.

1. Gruppe: Tabelle 33 gibt die Lage der Maxima, deren Höhe 118 000 beträgt, an.

| x     | y     |
|-------|-------|
| 0     | 0     |
| 0,500 | 0,500 |
| 0     | 0,500 |
| 0,500 | 0     |

Diese vier Koordinatendupel entsprechen den Lagen von vier Germanium- und vier Tellurionen, die in der Projektion zusammenfallen. Dazu kommen noch die Beiträge, die die vier sechszähligen Punktlagen, von denen später die Rede ist, liefern. Bei den Tellur-

ionen handelt es sich um jene, welche die Punktlagen 1 b und 3 d in P 23 besetzen. Diese vier Maxima müssen erheblich größer sein als diejenigen Maxima, die nur von den Tellurionen allein hervorgerufen werden und die in der 2. Gruppe zusammengefaßt sind.

## 2. Gruppe:

Tabelle 34 enthält die Koordinaten der Projektionen der 12zähligen Punktlage und der vierzähligen Punktlage mit  $x = \frac{1}{8}$ , die beide mit Tellurionen besetzt sind. Die Höhe dieser Maxima beträgt 77201.

| x     | y     | Zähligkeit<br>d. Pktlg. | x     | y     | Zähligkeit<br>d. Pktlg. |
|-------|-------|-------------------------|-------|-------|-------------------------|
| 0,125 | 0,125 | 4                       | 0,125 | 0,625 | 12                      |
| 0,375 | 0,125 | 12                      | 0,375 | 0,625 | 12                      |
| 0,625 | 0,125 | 12                      | 0,625 | 0,625 | 12                      |
| 0,875 | 0,125 | 4                       | 0,875 | 0,625 | 12                      |
| 0,125 | 0,375 | 12                      | 0,125 | 0,875 | 4                       |
| 0,375 | 0,375 | 12                      | 0,375 | 0,875 | 12                      |
| 0,625 | 0,375 | 12                      | 0,625 | 0,875 | 12                      |
| 0,875 | 0,375 | 12                      | 0,875 | 0,875 | 4                       |

Diese Maxima können eindeutig aufgrund ihrer Lage, d.h. aufgrund ihrer Koordinaten und aufgrund ihrer Höhen den Tellurionen der 12zähligen Punktlage mit  $x = \frac{1}{8}$ ;  $y = \frac{5}{8}$  und  $z = \frac{5}{8}$  und der vierzähligen Punktlage mit xxx ( $x = \frac{1}{8}$ ) zugeordnet werden. Damit sind die 16 Tellurionen in ihrer Lage und ihrer Anzahl wieder voll bestätigt. Ferner fällt auf, daß die Fouriersynthese die gleichen Parameterwerte liefert, die man eingibt. Dies beobachtet man jedoch nicht bei allen Tellurionen, wie z.B. die 3. Gruppe der Maxima beweist.

## 3. Gruppe:

Die Höhen dieser Maxima betragen 104 000. Ihre Koordinaten sind in der Tabelle 35 enthalten.

| x     | y     |
|-------|-------|
| 0,250 | 0,250 |
| 0,750 | 0,250 |
| 0,250 | 0,750 |
| 0,750 | 0,750 |

Diese Maxima entsprechen den Tellurionen auf der vierzähligen Punktlage xxx. Obwohl diese Tellurionen mit den Koordinaten  $x = 0,768$  eingelesen wurden, liefert die Fouriersynthese für sie die Koordinaten  $x = 0,750$ , was in Widerspruch zu den R-Wert-

Rechnungen steht. Diese Abweichung erklärt sich dadurch, daß die anderen Tellurionen streng kubisch flächenzentriert sind, und diese 20 Tellurionen aufgrund ihrer Phasen die restlichen vier Tellurionen ebenfalls auf die Lagen eines kubisch flächenzentrierten Gitters schieben. Ein Vergleich mit den Höhen der 12-zähligen Punktlage, auf der nur Tellurionen allein sitzen, zwingt zu dem Schluß, daß auf diesen vier Koordinatentripeln in der Projektion noch weitere Ionen vorkommen. Diese zusätzlichen Ionen können nur Silberionen sein.

#### 4. Gruppe:

Tabelle 36 führt die Koordinaten auf, deren Höhen sich ungefähr auf 30 000 bis 32 000 belaufen.

| x     | y     | x     | y     |
|-------|-------|-------|-------|
| 0,500 | 0,165 | 0,165 | 0     |
| 0,500 | 0,335 | 0,335 | 0     |
| 0,165 | 0,500 | 0,665 | 0     |
| 0,335 | 0,500 | 0,835 | 0     |
| 0,665 | 0,500 | 0     | 0,335 |
| 0,835 | 0,500 | 0     | 0,665 |
| 0,500 | 0,665 | 0     | 0,835 |
| 0,500 | 0,835 | 0     | 0,165 |

Diese 16 Maxima lassen sich nur dann beschreiben, wenn man die vier sechszähligen Punktlagen, die es in P 23 gibt, heranzieht. Damit eröffnen sich durch die Kombination der vier sechszähligen Punktlagen mehrere Möglichkeiten:

1) Die 16 Maxima können zunächst mit je zwei sechszähligen Punktlagen wiedergegeben werden, nämlich mit  $6 f 2$  und  $6 i 2$ , von denen dann jede doppelt besetzt werden muß.

2) Eine andere gleichwertige Möglichkeit besteht darin, daß man  $6 g 2$  und  $6 h 2$  verwendet, die ebenfalls doppelt besetzt werden müssen.

3) Als dritte Möglichkeit kommt noch in Frage, daß man jede der vierzähligen Punktlage einfach besetzt.

Bei einer doppelten Besetzung von je zwei sechszähligen Punktlagen müssen stets zusätzliche Maxima in  $(0,0)$  und  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2})$  einerseits und  $(0, \frac{1}{2})$  und  $(\frac{1}{2}, 0)$  andererseits und sonst an keinem speziellen Koordinatentripel mehr auftreten. Diese zusätzlichen Maxima wirken sich dann durch eine weitere Steigerung der Hö-

hen der Maxima an den oben aufgeführten Stellen aus. Da dies jedoch nicht beobachtet wird, scheiden die Möglichkeiten 1 und 2 aus.

- 4) Eine mehr theoretische Möglichkeit, die vollständigkeitshalber hier aufgeführt ist, besteht darin, daß je zwei sechszählige doppelt und eine weitere einfach besetzt ist. Dies hätte jedoch unter der Annahme gleicher Besetzungsfaktoren, was sehr wirklichkeitsnah ist, Maxima zur Folge, die sich hinsichtlich ihrer Höhen beträchtlich unterscheiden. Da dies nicht bestätigt werden kann, kann man diese Möglichkeit ausschließen.

Aus diesen Gründen kommt für die Verteilung der Silberionen auf sechszähligen Punktlagen nur die 3. Möglichkeit in Betracht. Hierbei werden alle speziellen Koordinatentripel  $(0,0)$ ;  $(0, \frac{1}{2})$ ;  $(\frac{1}{2}, 0)$ ;  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  gleichmäßig mit einem Elektronendichtebetrag versehen, so daß sie untereinander genau gleich sind, was man auch beobachtet. Dieser 3. Strukturvorschlag läßt nun hinsichtlich der Zusammenstellung der sechszähligen Punktlagen wiederum zwei Möglichkeiten zu:

Tabelle 37 gibt die Zusammenstellungen der einzelnen Punktlagen mit ihren Parametern an.

| Punktlage | Parameter im Fall a) | Parameter im Fall b) |
|-----------|----------------------|----------------------|
| 6 f 2 :   | x = 0,165            | x = 0,335            |
| 6 g 2 :   | x = 0,335            | x = 0,165            |
| 6 i 2 :   | x = 0,165            | x = 0,335            |
| 6 h 2 :   | x = 0,335            | x = 0,165            |

Bei dem 3. Strukturvorschlag müssen sowohl im Fall a als auch im Fall b alle vier sechszähligen Punktlagen mit ihren Parametern unter den Maxima zwischen ungefähr 30 000 und 32 000 genau viermal vorkommen, was auch zutrifft.

Das Vorhandensein der sechszähligen Punktlagen bedeutet im Fall 3a, daß das Germanium oktaedrisch von Silber umgeben ist. Der Bindungsabstand beträgt 1,90 Å, was einen äußerst geringen Abstand darstellt und damit wenig wahrscheinlich ist.

Der Fall 3b beinhaltet eine oktaedrische Koordination des Tellurs durch Silber. Diese Koordination hat einen Bindungsabstand von  $1,90 \text{ \AA}$  zur Folge, was gegenüber dem Fall 3a noch schlechter ist.

Die Fouriersynthese zeitigte ferner als Ergebnis, daß es keine II 48zählige Punktlage und auch keine 24zählige Punktlage mehr gibt. Was die I 48zählige Punktlage angeht, so läßt auch sie sich nicht mehr nachweisen. Diese Befunde stehen in krassem Widerspruch zu den bisherigen R-Wertrechnungen. Man kann sagen, daß die Fouriersynthese hier sicher ein falsches Ergebnis liefert, denn zumindest die I 48zählige Punktlage ist, wie R-Wertrechnungen immer bewiesen haben, unverzichtbar. Ihr Verschwinden kann daher nur noch durch eine beträchtliche Anzahl von falschen Phasen erklärt werden. In den folgenden Strukturvorschlägen wurde sie stets aus dem Grund beibehalten, weil sie zum Verständnis der Struktur unerläßlich ist.

#### 2.6.6.2.1. Strukturvorschläge und Rechnungen, die sich aus der Auswertung der Fouriersynthese ergaben

Die vorangegangenen Rechnungen, insbesondere diejenige Rechnung, welche zu dem R-Wert von 0,246 führte, zeigten, daß der Reflex (006) halb so stark ausgerechnet war, wie er gemessen wurde. Auch der Reflex (0012) wurde immer zu schwach ausgerechnet, ebenso der Reflex (008). Wenn ein Reflex erheblich schwächer ausgerechnet wird, als er gemessen wurde, so deutet dies auf eine Ungereimtheit im Modell hin. Ein Blick auf das Modell zeigt, daß es in der Projektion eine Sechstelung der Achse aufweist. Eine Sechstelung tritt auch in der Fouriersynthese in Gestalt der sechszähligen Punktlagen dergestalt in Erscheinung, daß der Parameter  $x$  entweder  $\frac{1}{6}$  oder  $\frac{2}{6}$  beträgt. Die Abweichung des  $x$ -Parameters der I 48zähligen Punktlage könnte die Ursache dafür sein, daß der Reflex (006) immer zu schwach ausgerechnet wird. Das gleiche gilt für den Reflex (0012), der die zweite Ordnung des Reflexes (006) darstellt.

- 1) Daher wurde als erste Rechnung die I 48zählige Punktlage (die hier immer anstelle der vier 12zähligen Punktlagen steht) mit  $x = y = \frac{1}{6}$  und  $z = 0,500$  eingegeben. Der Besetzungsfaktor betrug

0,667. Das Tellur- und das Germaniumteillgitter blieben unverändert gegenüber derjenigen Rechnung, die zu dem R-Wert von 0,246 führte. Der z-Parameter der ersten 48zähligen Punktlage wurde in Schritten von 0,001 Einheiten verändert.

Ergebnis: Der Minimumwert betrug  $R = 0,393$

Der Reflex (006) wurde plötzlich viel zu stark errechnet, und zwar beinahe doppelt so stark berechnet wie gemessen, auch der Reflex (0012) wurde stärker berechnet als gemessen. Auch verringerte sich die Differenz zwischen dem gemessenen und berechneten Wert bei dem Reflex (008). Sie betrug nur noch die Hälfte gegenüber dem Ausgangswert. Diese Veränderungen können ihre Ursache darin haben, daß entweder der Besetzungsfaktor der I 48zähligen Punktlage zu hoch ist, oder der Parameter weicht von dem Wert  $x = y = \frac{1}{6}$  zu stark ab. Das Ergebnis zeigt ferner, daß aufgrund des hohen R-Wertes die I 48zählige Punktlage allein nicht zur Beschreibung ausreicht. Ferner fällt auf, daß unter den Reflexen, die zu stark berechnet wurden, vor allem solche sind, bei denen zwei Indizes übereinstimmen, also (hhl) sowie (h $\bar{h}$ l) und ( $\bar{h}$ hl). Besonders stark werden (hhh), ( $\bar{h}$ hh) und (h $\bar{h}$ h) ausgerechnet. Mit zunehmender Größe der Indizes werden die Abweichungen stärker.

2) Nachdem die erste Rechnung gezeigt hat, daß die I 48zählige Punktlage, die hier stellvertretend für die vier 12zähligen Punktlagen steht, nicht zur Beschreibung ausreicht, wurden nun die vier sechszähligen Punktlagen mit herangezogen.

a) Zusätzlich zur I 48zähligen Punktlage mit  $x = \frac{1}{6}$ ,  $y = \frac{1}{6}$  und  $z = 0,500$  wurden noch die vier sechszähligen Punktlagen des Falles 3b, die eine oktaederische Koordination des Tellurs durch Silber beinhalten, eingegeben. Gleichzeitig wurden von der I 48zähligen jeweils ein Silberion heruntergenommen und dieses gleichmäßig auf alle vier sechszähligen Punktlagen verteilt, um so die beste Silberionenverteilung ermitteln zu können. Das Germanium- und das Tellurteilgitter blieb unverändert.

Ergebnis: Das R-Wertminimum betrug 0,367.

Die gleiche Rechnung mit dem  $x_{\text{Te}}$ -Parameter der vierzähligen Punktlage  $x = 0,750$  statt  $x = 0,768$  führte zu einem besten R-Wert von 0,372.

Der Fall 3b bewirkt, daß die Tellurionen in  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ ,  $(00\frac{1}{2})$ ,  $(0\frac{1}{2}0)$  und  $(\frac{1}{2}00)$  oktaedrisch von Silberionen umgeben sind.

Nun hat aber diese oktaedrische Koordination, wie bereits erwähnt, äußerst kurze Bindungsabstände von 1,9 Å zur Folge. Diese Bindungsabstände sind kleiner als der Radius des  $\text{Te}^{2-}$ -Ions. Der Radius des  $\text{Te}^{2-}$ -Ions wird in der Literatur mit 2,11 Å (Goldschmidt), 2,18 Å (Zachariasen), 2,21 Å (Pauling) angegeben.<sup>16</sup> Eine solche Ionenanordnung kann daher, wie auch die Rechnung bestätigt, ausgeschlossen werden.

b) Der analoge Strukturvorschlag unter Verwendung des Falles 3a unter Beibehaltung aller übrigen Parameter wie in 2a beinhaltet oktaedrische Koordination von Germanium durch Silber. Dieser Strukturvorschlag erbrachte als besten R-Wert 0,434. Damit kann auch eine solche Germaniumkoordination verworfen werden.

3) In dem 2. Strukturvorschlag befand sich das Germanium in  $(0, 0, 0)$  usw. In diesem Strukturvorschlag soll nun untersucht werden, wie sich der R-Wert verändert, wenn das Germanium von  $(0,0,0)$  usw. herausgerückt wird und auf  $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$  gesetzt wird. Zu dieser Verschiebung ist man insofern berechtigt, als das Maximum der dritten Gruppe, welche die Projektion der vierzähligen Punktlage mit  $x = 0,250$  auch enthält, ein deutlich höheres Maximum aufweist als dasjenige der vierten Gruppe. Daraus kann man schließen, daß die Projektionen, die in dieser Gruppe zusammengefaßt sind, nicht allein von Tellur herrühren, sondern - wie dort erwähnt - auch von einer zweiten Ionenart stammen (können). Die Silberionen des Falles 3a koordinieren damit kein Germanium und kein Tellur mehr. Sie umgeben oktaedrisch den leeren Nullpunkt. Auf diese Weise werden die überaus kurzen Germanium-Silberabstände von 1,9 Å aus der Welt geschafft. Darüberhinaus wurde gegenüber dem Strukturvorschlag Nr. 2 nichts verändert. Auch hier wurden wieder die Besetzungsfaktoren der I 48zähligen und der

vier sechszähligen Punktlagen verändert, wobei gleiche Besetzung aller vier sechszähligen Punktlagen zugrunde gelegt wurde.

Ergebnis: Der kleinste R-Wert belief sich auf 0,381.

Die Betrachtung der Strukturfaktoren zeigte, daß:

- a) die Reflexe (006) und (0012) den gleichen Gang aufweisen,
  - b) Abweichungen dieser Reflexe von den gemessenen Werten um so stärker werden, je besser der R-Wert wird,
  - c) sich der Reflex (008) von diesen beiden Reflexen unabhängig zeigt, denn je kleiner der R-Wert, um so geringer ist die Abweichung des Reflexes (008) vom gemessenen Wert,
  - d) alle drei Reflexe erheblich zu stark errechnet werden.
- 4) In Anbetracht der Tatsache, daß die Höhen der Maxima der 3. Gruppe größer sind als die Höhen der Maxima der 2. Gruppe, die nur Tellurionen allein enthält, kann man daraus schließen, daß die vierzählige Punktlage xxx mit einer weiteren Ionenart besetzt ist.
- a) Es ist nicht ausgeschlossen, daß es sich bei dieser Ionenart um das Germanium handelt, so daß das Germanium die vierzählige Punktlage xxx mit  $x = 0,250$  besetzt. Dies würde bedeuten, daß die Stellen (0,0,0) usw. mit Silberionen besetzt sind. Der Besetzungsfaktor wurde mit 1 angenommen. Zusätzliche Maxima treten durch die Einführung dieser weiteren vierzähligen Punktlage nicht auf. Soweit steht diese Deutung im Einklang mit der Fouriersynthese. Dieser Strukturvorschlag hat ferner zur Folge, daß Silberionen durch Silberionen oktaedrisch koordiniert werden.
- Zusätzlich wurden bei diesem Strukturvorschlag die Besetzungsfaktoren der I 48zähligen Punktlage und der vier sechszähligen Punktlagen wie im Falle 3a verändert. Alles andere blieb gleich.
- Ergebnis: Der Minimums R-Wert betrug 0,347.
- b) Die Möglichkeit, daß Germanium und Silber ihre Plätze vertauschen, so daß das Germanium wieder in (0,0,0) usw. ange-

ordnet ist und das Silber diesmal auf  $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$  usw. sitzt, kann zwar nicht direkt aus der Fouriersynthese geschlossen werden. Andererseits ist die Fouriersynthese nicht so empfindlich, daß man diese Möglichkeit ausschließen kann. Daher soll sie zur Vervollständigung auch in die Überlegungen miteinbezogen werden. Alles andere bleibt wie in 4a.

Ergebnis: Das R-Wertminimum belief sich auf 0,351. Somit ist bewiesen, daß weder die Möglichkeit 4a noch 4b verwirklicht ist.

) Die Deutung der Fouriersynthese läßt noch eine weitere Anordnung der Silberionen zu, nämlich, daß die Ag Ionen ein Spinellteilgitter mit statistischer Besetzung aufbauen.

a) Dieses Gitter erzeugt in der Projektion keine zusätzlichen Maxima, so daß alle Maxima mit den Tellurmaxima der 12zähligen Punktlage und der vierzähligen Punktlage mit  $x = \frac{1}{8}$  zusammenfallen. Auf diese Weise wird das Teilgitter des Spinells  $AB_2X_4$ , das die B-Kationen aufbauen, gebildet (siehe dazu auch Kapitel 2.3.). Die Koordinatentripel, aus denen dieses Teilgitter besteht, lassen sich durch die Besetzung der 12zähligen Punktlage mit  $x = \frac{1}{8}$ ,  $y = \frac{1}{8}$  und  $z = \frac{3}{8}$ , sowie der vierzähligen Punktlage mit  $x = \frac{3}{8}$  erzeugen.

Für die Rechnung wurden die I 48zählige Punktlage wiederum mit  $x = y = \frac{1}{6}$ ,  $z = 0,500$ , die vier sechszähligen Punktlagen mit der Möglichkeit 3a, sowie die 16 Koordinatentripel  $(12 + 4)$  des Spinellteilgitters eingegeben. Die Germanium- und Tellurteilgitter blieben unverändert. Die Besetzungsfaktoren der I 48zähligen Punktlage und der 16 Koordinatentripel der beiden Spinellpunktlagen wurden verändert. Danach wurde der Besetzungsfaktor der I 48zähligen Punktlage, der dem R-Wertminimum entsprach, konstant gehalten. Anschließend veränderte man die beiden Besetzungsfaktoren der vier sechszähligen und der 12- und vierzähligen Punktlagen.

Ergebnis: Das tiefste R-Wertminimum lag bei 0,342

b) Die Rechnung 5a wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß die vier Silberionen der vierzähligen Punktlage mit  $x = \frac{3}{8}$

auf die Germaniumlagen und umgekehrt gesetzt wurden. Dies entspricht einem sogenannten gemischten Spinellteulgitter, gemischt deshalb, weil es sich aus zwei verschiedenen Ionenarten zusammensetzt. Auch hier wurden wiederum die Besetzungsfaktoren zwischen der 1 48zähligen Punktlage und den 12 Koordinaten des Spinellteulgitters verändert. Gleichzeitig wurden auch die Besetzungsfaktoren der vier Silberkoordinatentripel, auf denen früher die Germaniumionen saßen, verändert. Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß das Teulgitter noch einmal unterteilt ist, nämlich in die 12 Koordinatentripel mit einem Besetzungsfaktor kleiner als 1 und der vierzähligen Punktlage mit dem Besetzungsfaktor 1, da sie von Germaniumionen besetzt ist.

Ergebnis: Das R-Wertminimum betrug 0,357, was beweist, daß beide Möglichkeiten in Wirklichkeit nicht vorliegen.

- c) In diesem Zusammenhang gibt es noch eine weitere Möglichkeit der Silberionenordnung, die auch mit der Fouriersynthese in Einklang gebracht werden kann. In diesem Fall besetzen die Silberionen in der Spinellraumgruppe

$$F \frac{4}{d} \frac{3}{m} \frac{2}{m} \text{ die 16zählige Punktlage } 16 \text{ d } \frac{3}{m} \text{ mit}$$

$$+ (0,0,0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$$

$$(\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8}, \frac{5}{8} \frac{7}{8} \frac{7}{8}, \frac{7}{8} \frac{5}{8} \frac{7}{8}, \frac{7}{8} \frac{7}{8} \frac{5}{8})$$

Diese 16 Koordinatentripel können mit Hilfe der 12zähligen Punktlage durch die Parameter  $x = \frac{5}{8}$ ,  $y = \frac{7}{8}$  und  $z = \frac{7}{8}$  und durch die Besetzung der vierzähligen Punktlage mit  $x = \frac{5}{8}$  wiedergegeben werden. In der Projektion fallen diese Silberionen mit den Tellurionen auf der 12zähligen Punktlage und auf der vierzähligen Punktlage xxx mit  $x = \frac{1}{8}$  zusammen. Die 16zählige Punktlage 16 d  $\frac{3}{m}$  ist keine Spinellpunktlage, da sie keine Tetraederlücke beschreibt. Sie gibt die Lage von Ionen an, die sich auf der Kante eines Tetraeders befinden.

Das Germanium- und das Tellurteulgitter blieben unverändert. Ausgehend von einer statistischen Gleichverteilung der Silberionen über beide Punktlagen wurden die Besetzungsfaktoren

der I 48zähligen Punktlage und der 16 Koordinatentripel (= 12- + 4zählige Punktlage in P 23) verändert.

Das Ergebnis: Das R-Wertminimum lag bei 0,381. Somit scheidet auch diese Möglichkeit c) aus.

- 6) Bisher wurde der Tatsache, daß vier Tellurionen vom idealen Parameter mit  $x = 0,750$  abweichen und zu größeren Werten, nämlich zu  $x = 0,768$  verschoben sind und damit das primitive Gitter bedingen, Rechnung getragen. In diesem Strukturvorschlag soll versucht werden, eine Erklärung dafür zu geben. Diese besteht darin, daß sich zwischen den Tellurionen in  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  und  $(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4})$  und den dazu analogen Koordinatentripeln noch ein Silberion aufhalten kann. Da sowohl das Tellurion in  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  als auch in  $(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4})$  auf der Raumdiagonalen liegt, liegt es nahe, anzunehmen, daß dieses Silberion ebenfalls auf einer Raumdiagonalen angeordnet ist. Dafür bietet sich in P 23 nur die Punktlage 4 e 3 mit xxx usw. gemäß der vier Raumdiagonalen an. Besetzt man die vierzählige Punktlage, so wird man als Ausgangsparameter die Mitte zwischen beiden Tellurionen zugrunde legen, nämlich  $(\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8})$ , d.h.  $x = \frac{5}{8}$ .

Die Veränderung des Parameters ergab, daß das R-Wertminimum bei einem Parameter von  $x = 0,647$  liegt. Diese Verschiebung nach größeren Werten hin erklärt auch, warum das Tellurion aus  $(0,750; 0,750; 0,750)$  auf  $x = 0,768$  hin verschoben ist. Das Silberion nähert sich diesem Tellurion und übt durch seine Elektronenhülle starke Abstoßungskräfte aus. Es verdrängt damit das Tellurion aus der flächenzentrierten Lage. Dadurch geht das kubisch flächenzentrierte Gitter in ein einfaches kubisches Gitter über. In  $(\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8})$  übt das Silberion auf beide Tellurionen starke Abstoßungskräfte aus. Es weicht diesen Abstoßungskräften dadurch aus, daß es sich dem Tellurion in  $(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4})$  nähert, dieses verschiebt und damit den Abstand zu beiden vergrößert und auf diese Weise die Abstoßungskraft mildert.

Als zweiter Schritt wurde der Besetzungsfaktor der vierzähligen Punktlage, indem man von der Besetzung 0 ausging, verändert. Die Parameter der I 48zähligen Punktlage betrugen  $x = y = \frac{1}{6}$ ,  $z = 0,500$ . Die anderen Punktlagen gingen mit denjenigen Para-

metern ein, die sie am R-Wertminimum bei 0,246 hatten. Tabelle 38 führt die Ergebnisse dieser vier Teilrechnungen auf.

|                         | I 48  | II 48 | 24    | 4     | R     |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Besetzungs-<br>faktoren | 0,330 | 0,208 | 0,242 | 0     | 0,251 |
|                         | 0,320 | 0,203 | 0,232 | 0,250 | 0,250 |
|                         | 0,310 | 0,198 | 0,222 | 0,500 | 0,255 |
|                         | 0,300 | 0,193 | 0,212 | 0,750 | 0,263 |

Der Reflex (006) wird bei diesen Rechnungen immer noch zu schwach ausgerechnet. Dies beweist, daß die vierzählige Punktlage keinen Einfluß auf ihn hat. Jedoch stimmen die berechneten Reflexe (008) und (0012) mit den gemessenen Reflexen gut überein.

Nachdem nun die Veränderung der Besetzungsfaktoren mit  $x = y = \frac{1}{6}$  und  $z = 0,500$  der I 48zähligen Punktlage zu einem R-Wert von 0,250 führte, prüfte man, ob sich der R-Wert nicht weiter senken läßt, wenn man die Minimumskordinaten der I 48zähligen Punktlage eingibt. Diese sind:  $x = y = 0,174$ ;  $z = 0,495$ . Wiederum wurden die Besetzungsfaktoren verändert. Tabelle 39 zeigt die Ergebnisse dieser Teilrechnungen.

|                         | I 48  | II 48 | 24    | 4     | R     |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Besetzungs-<br>faktoren | 0,330 | 0,208 | 0,242 | 0     | 0,246 |
|                         | 0,320 | 0,203 | 0,232 | 0,250 | 0,246 |
|                         | 0,310 | 0,198 | 0,222 | 0,500 | 0,250 |
|                         | 0,300 | 0,193 | 0,212 | 0,750 | 0,256 |

Ergebnis: Von den drei (001)-Reflexen verbessert sich nur der Reflex (008), während der Reflex (006) zwar mit zunehmendem Besetzungsfaktor der vierzähligen Punktlage immer besser ausgerechnet wird, aber insgesamt gesehen viel zu schwach bleibt. Dazu kommt noch, daß der Reflex (0012) mit zunehmendem Besetzungsfaktor der vierzähligen Punktlage immer schlechter ausfällt.

Somit zeigt sich die gleiche Erscheinung, die auch ENGERT<sup>17</sup> bei  $\text{AgGaTe}_2$ -II beobachtete, nämlich, daß der R-Wert allein manchmal kein hinreichendes Kriterium für die Beurteilung eines Strukturvorschlages darstellt. In dem hier vorliegenden Fall findet man für zwei unterschiedliche Strukturvorschläge die gleichen R-Werte, während die Intensitätsverhältnisse kennzeichnender Reflexgruppen starken Änderungen unterlagen. Aus diesem Grund empfiehlt es sich, auch die Abfolge der berechneten Intensitäten neben den R-Werten zur Beurteilung eines Strukturmodelles mit heranzuziehen.

Auf  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  angewandt bedeutet dies, daß man vor der Wahl steht, welchem Strukturmodell man den Vorzug geben soll, demjenigen, das die vierzählige Punktlage enthält oder demjenigen, das den gleichen R-Wert von 0,246 erzeugt, aber diese vierzählige Punktlage nicht aufweist. Durch die Einführung der vierzähligen Punktlage ist es nicht ausgeschlossen, daß die Minimumparameter der einzelnen Punktlagen geringfügig verschoben werden. Das gleiche gilt für die Besetzungsfaktoren, so daß die entsprechenden Teilrechnungen in den Tabellen 38 und 39 doch noch zum gleichen R-Wert führen.

In Anbetracht der Tatsache, daß in den Teilrechnungen der Tabelle 38 die Reflexe (008) und (0012) erheblich besser stimmen als in der Tabelle 39 ist man geneigt, trotz des um 0,004 größeren R-Wertes das Modell vorzuziehen, das die vierzählige Punktlage enthält.

Um nun herauszufinden, welche Punktlagen Einfluß auf den Reflex (006) haben, wurden noch zahlreiche Intensitätsrechnungen durchgeführt.

Gleichzeitig verfolgte man damit auch das Ziel, andere Möglichkeiten der Zusammensetzung der einzelnen Punktlagen, welche die Struktur beschreiben, ausschließen oder bestätigen zu können. Wegen der großen Zahl der durchgeführten Rechnungen können nicht alle Einzelergebnisse aufgeführt oder gar erörtert werden. Es stellte sich jedoch heraus, daß in einer ganzen Reihe von Fällen einzelne Punktlagen unabhängig von der Verteilung des restlichen Kationenstreubeitrages einen starken Einfluß auf die Verhältnisse der Intensitäten kennzeichnender Reflexe ausüben können.

### Zusammenfassung der Ergebnisse der Fouriersynthese

Die Fouriersynthese lieferte keinen Beitrag zur Verfeinerung des Modells, wenn man davon absieht, daß durch die anschließenden Rechnungen die Anzahl der möglichen Anordnungen der Silberionen weiter eingeschränkt wurde. Bei den vier sechszähligen Punktlagen, sowie der vierzähligen Punktlage xxx, die sich durch Verstärkung der Maxima zu erkennen gibt, handelt es sich um sogenannte Geistermaxima, die besonders bei hochsymmetrischen Gittern auftreten können. Ihnen kommt, wie man sah, keine physikalische Bedeutung zu. Die hohe Symmetrie wird, obwohl das Gitter kubisch primitiv ist, durch die streng flächenzentrierte Anordnung von 20 Tellurionen, welche die Phasen bestimmen, erzeugt. Dadurch verhält sich das Gitter bei der Fouriersynthese so, als wenn es streng kubisch flächenzentriert sei. Wegen dieser Mängel richtete man wieder das Hauptaugenmerk auf die Modellbetrachtung, sowie auf die Rechnungen und Strukturvorschläge, die nach der Fouriersynthese durchgeführt worden waren. Hierbei zeigte es sich, daß die Ungereimtheit, auf die schon früher aufmerksam gemacht wurde, nämlich die Abweichungen der drei Reflexe (006), (008) und (0012) noch nicht beseitigt worden waren. Diese drei Reflexe wurden immer viel zu schwach ausgerechnet.

#### 2.6.6.3. Weitere Strukturvorschläge

Die erste Rechnung nach der Fouriersynthese hatte dazu geführt, daß diese drei Reflexe ungefähr doppelt so stark berechnet wurden, wie sie gemessen wurden, daß sich also das Verhältnis der Stärken geradezu umkehrt. Ferner zeigen alle übrigen Rechnungen, daß die Besetzung der I 48zähligen Punktlage, wenn man keine anderen Punktlagen als II 48 und die 24zählige hinzuzieht, mit dem Besetzungsfaktor  $0,330 \pm 16 \text{ Ag}^+$  zu schwach besetzt ist.

Da man sich in der Raumgruppe P 23 befindet, gibt es streng genommen keine I 48, II 48 und 24zählige Punktlagen mehr, sondern

nur noch 12zählige Punktlagen, die aus ihnen hervorgingen. Der Einfachheit halber soll z.B. von der I 48zähligen Punktlage gesprochen werden, wenn es sich um die Gruppe der vier 12zähligen Punktlagen handelt, die aus der I 48zähligen Punktlage hervorgingen. Die Abweichungen des Reflexes (008) und (0012) konnten durch die Einführung der vierzähligen Punktlage zwar verringert, aber nicht beseitigt werden.

- 7) Da der Reflex (006) weiterhin erheblich zu schwach ausgerechnet wurde, versuchte man, ihn dadurch anzuheben, daß man die beiden 12zähligen Punktlagen, aus der sich die 24zählige Punktlage zusammensetzt, wegließ. Diese Rechnung sollte zeigen, welchen Einfluß die 24zählige Punktlage auf den Reflex (006) hat. Man verwendete die I 48zählige, II 48zählige und die vierzählige Punktlage. Das Germanium- und das Tellurteilgitter blieben unverändert. Gleichzeitig zog man von der I 48zähligen und der II 48zähligen Punktlage je 0,5 Silberionen ab und setzte sie auf die vierzählige Punktlage.

Ergebnis: Das Minimum des R-Wertes betrug 0,273 bei einem Besetzungsfaktor von 0,750 der vierzähligen Punktlage. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Reflexen (006), (008) und (0012) wird zwar mit zunehmendem Besetzungsfaktor der vierzähligen Punktlage größer, jedoch entwertet die Verschlechterung des R-Wertes die Verbesserung dieser Reflexgruppe. In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, daß der Reflex (006) und auch der Reflex (008) besser an den gemessenen Wert angeglichen werden als der Reflex (0012).

- 8) Nachdem die beiden 12zähligen Punktlagen, die aus der 24zähligen hervorgingen, keinen Fortschritt erbrachten, ließ man der Reihe nach von der II 48zähligen jeweils eine 12zählige Punktlage weg, um zu sehen, ob sich nicht damit eine bessere Angleichung der drei genannten (001)-Reflexe an die gemessenen Werte und damit eine Senkung des R-Wertes erreichen läßt. Zu diesem Zweck wurden die Silberionen, die durch den Wegfall der 12zähligen Punktlage sozusagen frei wurden, gleichmäßig auf die anderen drei 12zähligen Punktlagen der früheren II 48zähligen Punktlage verteilt. Aus-

gehend von einem Besetzungsfaktor 0 der vierzähligen Punktlage nahm man in vier Schritten von der I 48zähligen Punktlage jeweils  $\frac{2}{3}$ , von der 24zähligen Punktlage  $\frac{1}{3}$  und von den drei 12zähligen Punktlagen ebenfalls  $\frac{1}{3}$  Silberionen in einem Schritt weg und setzte sie auf die vierzählige Punktlage.

Tabelle 40 gibt die R-Wertminima dieser vier Teilrechnungen wieder.

| Nr. | I 48  | 3x12  | 4     | 24    | Nummer der<br>fehlenden<br>12zähligen<br>Punktlage | R     |
|-----|-------|-------|-------|-------|----------------------------------------------------|-------|
| a   | 0,324 | 0,259 | 0,333 | 0,229 | I                                                  | 0,251 |
| b   | 0,324 | 0,259 | 0,333 | 0,229 | II                                                 | 0,251 |
| c   | 0,324 | 0,259 | 0,333 | 0,229 | III                                                | 0,251 |
| d   | 0,324 | 0,259 | 0,333 | 0,229 | IV                                                 | 0,251 |

#### Zusammenfassung der Ergebnisse

Alle vier Teilrechnungen haben das gleiche R-Wertminimum von 0,251. Allen vier Teilrechnungen ist weiterhin gemeinsam, daß am Minimum die Reflexe (008) und (0012) sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten zeigen, während der Reflex (006) immer noch zu schwach errechnet wird. Darüberhinaus zeigt die Betrachtung der Strukturfaktoren, daß alle vier Teilrechnungen der Nr. a mit den entsprechenden Teilrechnungen der Rechnungen Nr. b, c und d sowohl hinsichtlich der Größe des R-Wertes als auch hinsichtlich der Größen von  $F_{\text{ber}}$  und  $F_{\text{beob}}$  bis auf die 3. Stelle nach dem Komma vollkommen übereinstimmen. Gleiches beobachtet man, wenn man b, c und d miteinander und mit a vergleicht. Daraus kann man schließen, daß alle vier 12zähligen Punktlagen der II 48zähligen vollkommen gleichwertig sind. Läßt man eine der 12zähligen Punktlagen weg, so bekommt man für alle anderen stets den gleichen R-Wert. Es werden auch die Reflexe stets gleich groß ausgerechnet.

- 9) Die Gleichwertigkeit der vier 12zähligen Punktlagen der früheren II 48zähligen Punktlage einerseits und die Einführung der vierzähligen Punktlage andererseits legten es nahe, die vier 12zähligen Punktlagen überhaupt wegzulassen. Deshalb wurden bei dieser Rechnung nur die I 48zählige, die 24zählige und die vierzählige Punktlage verwendet. Das Germanium- und das Tellurteilgitter blieben wieder unverändert. Die 9,98 Silberionen, die sich auf der II 48zähligen Punktlage befanden, wurden je zur Hälfte auf die I 48zählige und auf die 24zählige Punktlage verteilt. Anschließend wurde von diesen beiden Punktlagen jeweils ein halbes Silberion heruntergenommen und auf die vierzählige Punktlage gesetzt.

Ergebnis: Das R-Wertminimum betrug 0,303. Die Rechnung ergab ferner, daß die vierzählige Punktlage mit drei Silberionen besetzt war. Sie bestätigte auch, daß man auf die II 48zählige Punktlage nicht verzichten kann. Zwar zeigt der Reflex (006) eine befriedigende Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert - auch der Reflex (0012) stimmt ausgezeichnet - doch wird der Reflex (008) viel zu stark errechnet. Insgesamt gesehen macht jedoch die starke Erhöhung des R-Wertes diese Verbesserungen zunichte.

- 10) Modellbetrachtungen im Zusammenhang mit der Einführung der vierzähligen Punktlage xxx (mit  $x = 0,647$ ) lassen erkennen, daß dadurch das Tellurion in  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  von den vier Silberionen (die statistisch verteilt sind) genau von einem regelmäßigen Tetraeder umgeben wird. Man muß jedoch einschränkend hinzufügen, daß dieses Tellurion diese vier Silberionen nicht als nächste Nachbarn, sondern als drittnächste Nachbarn hat. Als nächste Nachbarn beobachtet man die Silberionen der I 48zähligen Punktlage und als übernächste Nachbarn dienen die Silberionen der II 48zähligen Punktlage. Die restlichen drei Tellurionen, die ebenfalls auf speziellen Lagen sitzen, und es seien hier nur solche Tellurionen betrachtet, werden jedoch von den vier Silberionen nicht tetraedrisch umgeben. Es besteht also ein deutlicher Unterschied hinsichtlich der Koordination zwischen drei Tellurionen auf der dreizähligen Punkt-

lage und dem Tellurion auf der einzähligen Punktlage. Diese Ungleichwertigkeit braucht zunächst nicht weiter zu verwundern, da es sich um Tellurionen auf verschiedenen Punktlagen handelt. Nachdem aber diese drei Tellurionen von den beiden 48zähligen Punktlagen genau so koordiniert werden wie das Tellurion in  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ , stört es, daß durch die Einführung der vierzähligen Punktlage diese Ungleichwertigkeit entstand. Aus diesem Grund wurde eine 12zählige Punktlage mit den Parametern  $x = \frac{1}{8}$ ,  $y = \frac{1}{8}$  und  $z = \frac{3}{8}$  eingeführt, die diese Ungleichartigkeit wieder beseitigen soll. Eine weitere Folge der Einführung der vierzähligen Punktlage ist, daß es Tellurtetraeder gibt, bei denen auf einer Kante ein Silberion sitzt. Es kann natürlich auch sein, daß dieses Silberion geringfügig über oder unterhalb der Kantenmitte angeordnet ist, was aber in diesem Zusammenhang unwichtig ist.

Durch die Einführung der 12zähligen Punktlage werden alle Tellurtetraeder mit einem Silberion in einer Kante miteinander verknüpft. Es wurden die Besetzungsfaktoren aller Silberpunktlagen verändert, wobei für die vierzählige und 12zählige gleiche statistische Verteilung angenommen wurde, da sie in diesem Strukturvorschlag als Einheit betrachtet werden können.

Tabelle 41 gibt die Besetzungsfaktoren und die dazu gehörenden R-Werte wieder.

| I 48  | II 48 | 24    | (4 + 12) | R     |
|-------|-------|-------|----------|-------|
| 0,309 | 0,197 | 0,220 | 0,125    | 0,254 |
| 0,288 | 0,187 | 0,199 | 0,250    | 0,262 |
| 0,267 | 0,177 | 0,178 | 0,375    | 0,271 |
| 0,246 | 0,167 | 0,157 | 0,500    | 0,290 |

Ergebnis: Beim R-Wert von 0,254 zeigte nur der Reflex (008) sehr gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert. Dagegen wurden die Reflexe (006) und (0012) wiederum viel zu schwach errechnet. Mit den Besetzungsfaktoren des R-Wertes von 0,254 wurden  $x$  und  $y$  der 12zähligen Punktlage verändert. Das Mini-

mum lag bei  $x = y = 0,127$ . Diesem Minimum entsprach ein R-Wert von 0,253.

Somit scheidet auch diese Anordnung der Silberionen aus.

- 11) Zum Abschluß dieser Kombinationsrechnungen sollen noch Möglichkeiten untersucht werden, die sich anbieten, wenn man die vierzählige Punktlage mit in die Koordinationsüberlegungen der anderen Silberpunktlagen und Tellurpunktlagen einbezieht. Modellbetrachtungen zeigen, daß durch ein Silberion der vierzähligen Punktlage drei Silberionen der I 48zähligen Punktlage, z.B. diejenigen mit den Koordinaten (0,674; 0,674; 0,495) = Nr. a; (0,674; 0,495; 0,674) = Nr. b; (0,495; 0,674; 0,495) = Nr. c zu einem Tetraeder zusammengefaßt werden. Dieses Silberion der vierzähligen Punktlage hat die Koordinaten (0,647; 0,647; 0,647). Da insgesamt wegen der Vierzähligkeit der Punktlage vier Silberionen (statistisch gesehen) vorhanden sind, werden also 12 Silberionen der I 48zähligen Punktlage zu 4 Tetraedern zusammengefaßt. Es bleiben also noch 36 Silberionen übrig, oder anders ausgedrückt 12 Gruppen zu je drei Ionen. Diese 12 Gruppen zu je drei Silberionen kann man zu Tetraedern ebenfalls ergänzen. Ausgangspunkt dafür bilden die drei Silberionen der I 48zähligen Punktlage mit den Koordinaten (0,174; 0,174; 0,495) = Nr. 1; (0,174; 0; 0,326) = Nr. 2; (0; 0,174; 0,326) = Nr. 3. Das Silberion, das diese drei Silberionen zum Tetraeder vervollständigt, liegt auf der Flächendiagonalen und reicht zugleich in den leeren Tellurtetraeder, der von den Tellurionen  $\left(\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}\right)$ ,  $\left(\frac{3}{8} \frac{1}{8} \frac{3}{8}\right)$ ,  $\left(\frac{1}{8} \frac{3}{8} \frac{3}{8}\right)$  und  $\left(\frac{3}{8} \frac{3}{8} \frac{1}{8}\right)$  gebildet wird, hinein. Dieser Tellurtetraeder würde damit zum Teil aufgefüllt werden, zum Teil deshalb, weil sich das Silberion nicht in seinem Mittelpunkt oder in seiner näheren Umgebung befindet. Die Parameter  $x$  und  $y$  liegen zwischen 0,125 und 0,250. 0,125 scheidet deswegen aus, weil sich an dieser Stelle schon ein Tellurion befindet, 0,250 stellt genau die Tellurtetraedermitte dar, die schon von früheren Rechnungen her als nicht besetzt angesehen werden kann. Man entschied sich für  $x = y = 0,205$ , weil damit das Silberion weiter in den leeren Tellurtetraeder hineinreicht, ohne jedoch

die Mittelpunktslage einzunehmen. Als z-Parameter ergab sich aus geometrischen Überlegungen und um Einfluß auf den Reflex (006) zu nehmen  $z = \frac{1}{6}$ . Setzt man diese Koordinaten in die 12zählige Punktlage  $x, y, z$  ein, so werden damit auch jene vier leere Tellurtetraeder besetzt, von denen die Rechnungen bisher ergaben, daß ihre genauen Mittelpunkte keine Silberionen enthalten. Die genauen Mittelpunkte werden durch folgende vier Koordinatentripel beschrieben:  $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ ,  $(\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4})$ ,  $(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4})$  und  $(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4})$ .

Auf diese Weise würden die leeren Tellurtetraeder weitgehend beseitigt, was den herkömmlichen Vorstellungen entgegenkommt. Die II 48zählige Punktlage erscheint damit entbehrlich und ist daher in den folgenden Rechnungen weggelassen.

Tabelle 42 gibt die Punktlagen und R-Werte der einzelnen Teilrechnungen, die sich durch die Einführung der 12zähligen Punktlage ergaben, an.

|                         | I 48  | 12    | 24    | 4     | Minimums-<br>parameter<br>der 12zäh-<br>ligen Punkt-<br>lage | R     | Nr |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|--------------------------------------------------------------|-------|----|
| Besetzungs-<br>faktoren | 0,309 | 0,790 | 0,220 | 0,500 | $x = 0,229$                                                  | 0,288 | a  |
|                         | 0,330 | 0,623 | 0,242 | 0,623 | $x = 0,229$                                                  | 0,281 | b  |
|                         | 0,330 | 0,985 | -     | 0,985 | $x = 0,229$                                                  | 0,323 | c  |
|                         | 0,363 | 0,363 | 0,363 | 0,363 |                                                              | 0,288 | d  |
|                         | 0,500 | 0,500 | -     | 0,500 |                                                              | 0,318 | e  |

Bei den Rechnungen a, b und c wurde zugleich der x-Parameter ( $x = y$ ) der 12zähligen Punktlage verändert. In den Rechnungen d und e wurden die Besetzungsfaktoren aller Silberpunktlagen verändert. Daher enthalten diese Rechnungen keinen Minimumsparameter der 12zähligen Punktlage. In der Rechnung Nr. a wurden von den 9,98 Silberionen, die auf der II 48zähligen Punktlage saßen, 0,5 Silberionen, von der I 48zähligen Punktlage 1 Silberion und von der 24zähligen Punktlage 0,5 Silberionen abgezogen. Diese zwei Silberionen wurden auf die vierzählige Punktlage gesetzt. In der Rechnung d sind alle Silberionen sta-

tistisch gleichmäßig über alle Punktlagen verteilt. Auffallend ist, daß die 12zählige Punktlage ungeachtet ihres Besetzungsfaktors und der Besetzungsfaktoren der anderen Punktlagen stets den gleichen  $x$ -Wert und damit auch den gleichen  $y$ -Wert am  $R$ -Wertminimum aufweist. Im Falle der Rechnungen d und e wurden für die 12zählige Punktlage die Minimumskordinaten  $x = y = 0,229$  und  $z = 0,166$  eingegeben. Eine Veränderung des  $z$ -Parameters der 12zähligen Punktlage nach größeren Werten hin, ergab, daß mit  $z = \frac{1}{6}$  schon der Minimumsparameter richtig gewählt war.

Bei den Rechnungen d und e wurde jeweils von der I 48zähligen Punktlage ein Silberion heruntergenommen und dieses gleichmäßig auf die übrigen Silberpunktlagen verteilt.

### Zusammenfassung

In keiner Teilrechnung gelang es, alle drei charakteristischen Reflexe, nämlich (006), (008) und (0012) an die gemessenen Werte so anzugleichen, daß ihre Abweichungen im Rahmen der durchschnittlichen Abweichungen lagen. Es zeigte sich, daß immer dann, wenn der Reflex (006) richtig ausgerechnet wurde, die ersten beiden Reflexe (111 und 202), zum Teil viel zu stark, errechnet wurden. Dies führt insgesamt gesehen zu einer beträchtlichen Erhöhung des  $R$ -Wertes, die diese Teilerfolge zunichte machte. Unabhängig davon läßt sich auf jeden Fall angeben, daß es keine Punktlage gibt, die voll mit Silberionen besetzt ist. Dies ist ein auffallendes Ergebnis und scheint für den Aufbau von  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  kennzeichnend zu sein. Ein weiteres Ergebnis besteht darin, daß man auch eine statistische Gleichverteilung der Silberionen über alle Punktlagen ausschließen kann. Denn ungeachtet, auf welchem Niveau man sich mit dem  $R$ -Wert befindet, führt eine statistische Gleichverteilung von Silberionen über alle Punktlagen zu einer Verschlechterung des  $R$ -Wertes.

Bisher wurden die 12zähligen Punktlagen der II 48zähligen Punktlage der Reihe nach weggelassen. Dagegen behielt man die zwei 12zähligen Punktlagen der 24zähligen Punktlage als Ganzes immer bei oder ließ sie als Ganzes immer weg. Meistens rechnete man mit diesen zwei 12zähligen Punktlagen, da sich nämlich die

24zählige Punktlage ohne begriffliche Schwierigkeiten verstehen läßt. Ihre Aufgabe ist klar, nämlich die Überbrückung der Silber-Silber Abstände zweier benachbarter Ag - Ag Ionen in Ag - Ag - Ag Dreiecken, die von der I 48zähligen Punktlage gebildet werden. Ließe man eine 12zählige Punktlage weg, so entstünde eine starke Ungleichwertigkeit der Silberionen, was jedem chemischen Verständnis widerspricht. Daher besteht kein Anlaß, eine dieser 12zähligen Punktlagen nicht zu berücksichtigen.

#### 2.6.6.4. Pattersonsynthese

Die Fouriersynthese hatte zu Ergebnissen geführt, die nicht nur im Widerspruch zu dem bisherigen Modell standen, sondern zum Teil auch mit den kristallohemischen Vorstellungen überhaupt nicht in Einklang zu bringen waren, wie z.B. die äußerst kurzen Tellur-Silber Abstände oder die Silber-Germanium Abstände. Die Strukturvorschläge, die sich aus der Fouriersynthese ergaben, hatten sich ebenfalls als falsch herausgestellt. Sowohl bei der Fouriersynthese als auch bei der Differenzfouriersynthese geht die Anzahl der richtigen Phasen als unbekannte Größe ein. Das Ergebnis der Fouriersynthese bedarf daher stets der Bestätigung durch eine R-Wertrechnung. Aus diesem Grund wurde eine Pattersonsynthese gerechnet, die vom Phasenwinkel unabhängig ist, da diese nicht mehr mit den Strukturfaktoren selbst, sondern mit den Quadraten der Strukturfaktoren rechnet. Diese Pattersonsynthese sollte nun einen Hinweis auf das richtige Modell, insbesondere auf die Richtigkeit des Anionengitters, bringen. Weiterhin sollte geprüft werden, ob Hinweise auf eine statistische Verteilung des Silbers zu gewinnen sind. Im Falle einer statistischen Verteilung würden die Maxima, die den Silber-Silber Abständen entsprechen, nicht den Quadraten der Atomformfaktoren  $f_{\text{Ag}}$ , sondern dem Quadrat des Produkts aus dem Besetzungsfaktor und dem Atomformfaktor proportional sein. Da der Besetzungsfaktor bisher stets erheblich kleiner als 1 ausfiel, müssen sich diese Abstände von den Tellurmaxima hinsichtlich ihrer Höhe deutlich unterscheiden. Soweit Maxima nur einmal auftreten, kann man daher die größten davon den Tellur-Tellur Abständen und

dann je nach ihrer Größe der Reihe nach den Germanium-Tellur, Tellur-Silber, Germanium-Germanium, Germanium-Silber und Silber-Silber Abständen zuordnen. Jedoch ist unsicher, wenn man davon ausgeht, daß man die Besetzungsfaktoren nicht kennt, ob die Germanium-Germanium Abstände nicht stärkere Maxima erzeugen als die Tellur-Silber Abstände. Da das Germanium in der Projektion stets mit den Tellurionen in dem bisherigen Modell zusammenfällt, gibt es keine isolierten Germanium-Tellur und Silber-Germanium Abstandsmaxima. Zur Deutung von Pattersonsynthesen muß man sich stets vor Augen halten, daß einem Maximum  $u$ ,  $v$ ,  $w$  im Pattersonraum zwei Atome im Kristallraum entsprechen, welche die Koordinaten  $x_1$ ,  $y_1$ ,  $z_1$  und  $x_2$ ,  $y_2$ ,  $z_2$  haben.

Es gilt:  $u = x_1 - x_2$ ,  $v = y_1 - y_2$ ,  $w = z_1 - z_2$

Für die Deutung der Pattersonsynthese ist es erforderlich zu wissen, daß der Pattersonraum vom gleichen Gittertyp ist wie der Kristallraum. Ferner ist der Pattersonraum stets zentrosymmetrisch, ungeachtet, ob der Kristallraum zentrosymmetrisch ist oder nicht. Bei Pattersonprojektionen (ein- oder zweidimensional) kann es vorkommen, daß eine bestimmte Elektronendichteverteilung von  $n$  Atomen im Kristallraum im Pattersonraum mehr als  $n(n - 1)$  Maxima erzeugt.<sup>18</sup> Darüberhinaus gibt es in der Literatur Veröffentlichungen<sup>19</sup>, die beweisen, daß zusätzlich zu den  $n(n - 1)$  Maxima, die den  $n$  Atomen im Kristallraum entsprechen, weitere kleinere sogenannte Satellitenmaxima auftreten. Diese Satellitenmaxima werden durch Spiegelebenen, Gleitspiegelebenen und Drehachsen hervorgerufen. Es gibt jedoch nirgends einen Hinweis dafür, daß Maxima, welche aufgrund der Atome vorhanden sein müssen, verschwinden können. Mit anderen Worten: Es können zusätzlich Maxima auftreten, aber es können keine verschwinden, d.h. es ist nicht möglich, daß Atome, die im Kristallraum auf einer bestimmten Punktlage sitzen, im Pattersonraum zu keinen Maxima, die ihren Koordinaten entsprechen, Anlaß geben.

Die Tabelle 43 gibt die Gruppennummern, Höhen und die Koordinaten im Pattersonraum der drei stärksten Maximagruppen wieder.

| I           |       | II          |       | III        |       |
|-------------|-------|-------------|-------|------------|-------|
| Höhe: 24084 |       | Höhe: 16772 |       | Höhe: 9702 |       |
| u           | v     | u           | v     | u          | v     |
| 0           | 0     | 0,250       | 0,250 | 0,135      | 0,135 |
| 0,500       | 0     | 0,750       | 0,250 | 0,365      | 0,135 |
| 0           | 0,500 | 0,750       | 0,750 | 0,635      | 0,135 |
| 0,500       | 0,500 | 0,250       | 0,750 | 0,865      | 0,135 |
|             |       |             |       | 0,135      | 0,365 |
|             |       |             |       | 0,365      | 0,365 |
|             |       |             |       | 0,635      | 0,365 |
|             |       |             |       | 0,865      | 0,365 |
|             |       |             |       | 0,135      | 0,635 |
|             |       |             |       | 0,365      | 0,635 |
|             |       |             |       | 0,635      | 0,635 |
|             |       |             |       | 0,865      | 0,635 |
|             |       |             |       | 0,135      | 0,865 |
|             |       |             |       | 0,365      | 0,865 |
|             |       |             |       | 0,865      | 0,865 |
|             |       |             |       | 0,635      | 0,865 |

Tabelle 44 zeigt die beiden schwächsten Maximagruppen  
(Höhen: 6993 bis 6798)

| IV    |       | V     |       |
|-------|-------|-------|-------|
| u     | v     | u     | v     |
| 0,210 | 0     | 0,125 | 0     |
| 0,290 | 0     | 0,375 | 0     |
| 0,710 | 0     | 0,625 | 0     |
| 0,790 | 0     | 0,875 | 0     |
| 0,210 | 0,500 | 0,125 | 0,500 |
| 0,290 | 0,500 | 0,375 | 0,500 |
| 0,710 | 0,500 | 0,625 | 0,500 |
| 0,790 | 0,500 | 0,875 | 0,500 |
| 0,500 | 0,215 | 0,500 | 0,125 |
| 0,500 | 0,285 | 0,500 | 0,375 |
| 0,500 | 0,715 | 0,500 | 0,625 |
| 0,500 | 0,785 | 0,500 | 0,875 |
| 0     | 0,215 | 0     | 0,125 |
| 0     | 0,285 | 0     | 0,375 |
| 0     | 0,715 | 0     | 0,625 |
| 0     | 0,785 | 0     | 0,875 |

Abb. 22: Kubische Pattersonsynthese

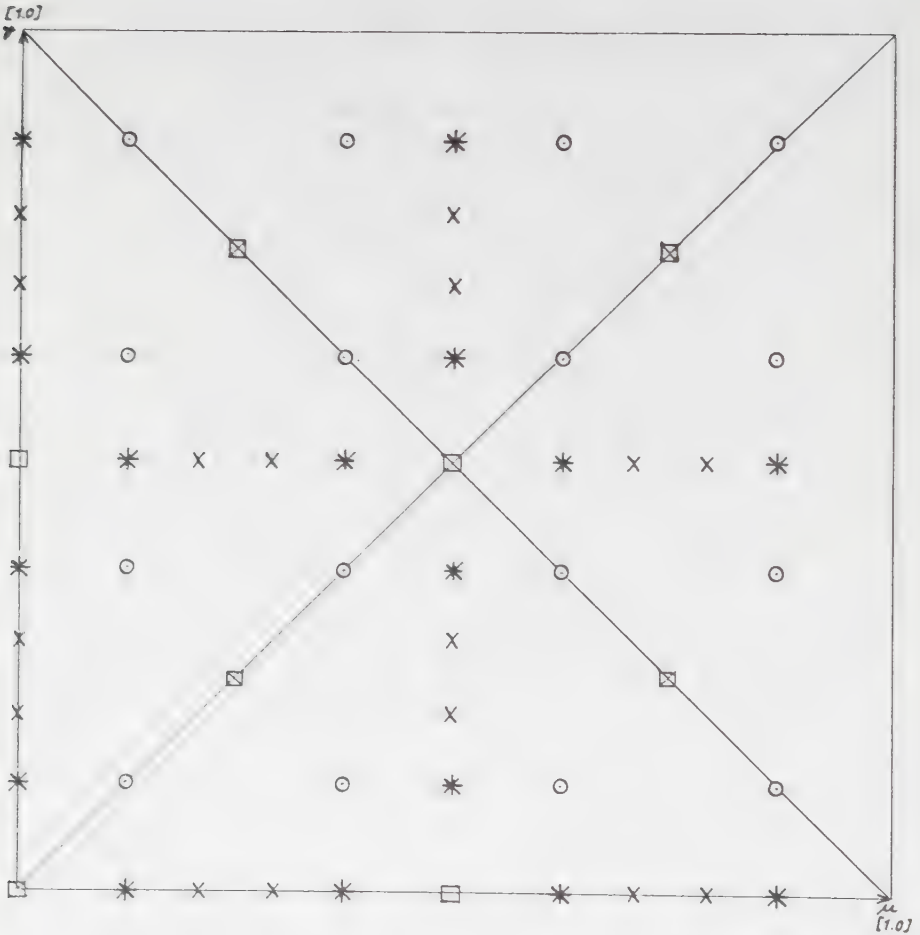


Abbildung 22 zeigt die  $(hk0)$ -Pattersonsynthese der kubischen Zelle. Die Höhen der Maxima sind in der Abbildung durch folgende Sinnbilder dargestellt.

- |                          |                             |                           |
|--------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| I: 24084 $\cong \square$ | II: 16772 $\cong \boxtimes$ | III: 9702 $\cong (\circ)$ |
| IV: $\cong \times$       | V: $\cong *$                |                           |

An sich wird die Elementarzelle im Pattersonraum auf ein Viertel der (a,b)-Fläche verringert. In der Abbildung 22 ist die vollständige kubische Elementarzelle gezeichnet, d.h. vier Elementarzellen des Pattersonraumes. Jede dieser vier Elementarzellen hat offensichtlich in der (u, v)-Ebene zwei aufeinander senkrecht stehende Spiegelebenen. Im Verlaufe des weiteren Textes wird die Diskussion in der größeren realen Elementarzelle geführt.

#### 2.6.6.4.1. Folgerungen aus der Pattersonsynthese

Die bisherigen Überlegungen hatten Zweifel aufkommen lassen, ob ein kubisches System vorliegt oder nicht. Die gleiche Symmetrie im Pattersonraum könnte auch bei tetragonalen oder geeigneten rhomboedrischen Systemen auftreten. Da die Intensitäten wegen der Absorption und der nicht idealen Kristallform die Symmetriemessungen verunsichern, mußten hier zur Auswertung alle anderen möglichen Kristallsysteme miteinbezogen werden. Es mußte ein Kristallsystem sein, das hinsichtlich seiner Achsen aus dem kubischen Kristallsystem hergeleitet werden kann und dessen Punktlagen eine starke Annäherung an die kubische Symmetrie zu erreichen gestattet.

Als naheliegende Möglichkeiten kommen in Frage:

- 1) Das tetragonale Kristallsystem. Hier muß man mehrere Fälle unterscheiden.
  - a) Die kubische Metrik wird dadurch erzeugt, daß  $a = c$  ist. Durch Verlust der Dreizähligkeit erhält man eine allseits flächenzentrierte tetragonale Zelle, die konventionell als innenzentrierte tetragonale Zelle mit  $a' = \frac{a}{2}\sqrt{2}$  aufzustellen ist. Bei dieser Zelle handelt es sich um die gleiche tetragonale Zelle, die schon bei der Indizierung der Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen zugrunde lag und die schon zur Vermessung des Kristalls am automatischen Einkristalldiffraktometer verwendet wurde. Diese Zelle enthält nur noch zwei Formeleinheiten, im Gegensatz zu  $z = 4$  der kubischen Zelle.

- b) Darüberhinaus ist noch denkbar, daß die tetragonale Zelle größer als die kubische Zelle ist. Dies ist dann der Fall, wenn statt  $a_T = \frac{a_{\text{kub}}\sqrt{2}}{2}$  wie im Fall a,  $a_T = a_{\text{kub}}\sqrt{2}$  gesetzt wird.

In den Fällen a und b liegt die resultierende tetragonale Zelle so, daß die Richtung der a- und b-Achsen der tetragonalen Zellen stets genau mit der Richtung der Flächendiagonalen der kubischen Zelle zusammenfällt. Im Fall b nimmt das Verhältnis  $\frac{c}{a}$  den Wert  $1 : \sqrt{2}$  an. Das tetragonale Kristallsystem, das dieses Achsenverhältnis aufweist, kann dann auch als kubisches Kristallsystem aufgestellt werden, denn mit diesem Achsenverhältnis lassen sich die Interferenzen auch kubisch indizieren. Dies allein würde die Metrik erklären. Darüberhinaus gestattet dieses Achsenverhältnis unter der Annahme einer besonderen Kristallanordnung, eine dreizählige Pseudodrehachse zu erzeugen. In Analogie zu einem in der Literatur beschriebenen Fall<sup>20</sup> würde dies auf  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  angewandt bedeuten, daß in Richtung der c-Achse drei Kristalle um je  $60^\circ$  gegeneinander verdreht sind. Diese Anordnung der drei Kristalle erzeugt dann die sechszählige Symmetrie, die man in der hexagonalen Projektion der rhomboedrischen Aufstellung sah. Demnach hätte man einen Drilling untersucht, dessen drei Bausteine jeweils um  $60^\circ$  verdreht sind, deren c-Achsen jedoch zusammenfallen. Dies ist jedoch kein Drilling im herkömmlichen Sinn, sondern in dem betreffenden Kristall, der untersucht wurde, würden sich wenigstens einige Tausend dieser Dreiergruppen übereinanderstapeln. Wie die Weissenberg- und vor allem die Präzessionsaufnahmen zeigen, kommt immer wieder die kubische Symmetrie zum Vorschein, was man bei den Präzessionsaufnahmen durch die hexagonale Projektion der rhomboedrischen Aufstellung ansehen kann. Rhomboedrische Aufstellung bedeutet ferner eine dreizählige Achse in Richtung  $[111]$  der kubischen Aufstellung. Bei  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  würde dies bedeuten, daß die Tellurionen - wie man aufgrund der Pattersonsynthese annehmen kann - auf einer tetragonalen Punktlage sitzen. Sie nehmen jedoch Parameter an, die praktisch eine Dreizähligkeit erzeugen und rufen damit die scheinbare kubische Symmetrie hervor. Mit anderen Worten: die Parameter der Tellurionen weichen wahrscheinlich von den Parame-

tern, die sich aufgrund der kubischen Symmetrie ergeben, so wenig ab, daß man sie auch näherungsweise in flächenzentrierte Punktlagen einsetzen kann.

## 2) Hexagonales Kristallsystem

Wie in Kapitel 2.4.3. geschildert, läßt sich die kubische Zelle über die rhomboedrische Zelle hexagonal aufstellen. Somit läge bei dieser Möglichkeit der Fall vor, daß die Zelle scheinbar kubisch, aber in Wirklichkeit hexagonal ist mit den Achsen  $c_{\text{hex}} = a_{\text{kub}} \sqrt{3}$   $a_{\text{hex}} = \frac{a_{\text{kub}} \sqrt{2}}{2}$  Diese Achsen bewirken, daß  $z = 3$  wird.

Eine solche Aufstellung könnte es vielleicht gestatten, die Anomalität des Reflexes (006) zu erklären und vor allem zu beseitigen.

## 3) Rhomboedrisches Kristallsystem

Es ist gleichermaßen möglich, ja sogar wahrscheinlich, daß die Zelle in Wirklichkeit rhomboedrisch ist. Die Beziehungen zwischen der rhomboedrischen Zelle und der kubisch flächenzentrierten Zelle sind in Kapitel 2.4.3. erläutert. Abbildung 15 zeigt, wie die beiden Zellen zueinander angeordnet sind. Eine solche rhomboedrische Zelle würde auch die Flächenzentrierung der kubischen Zelle mühelos erklären. Darüberhinaus verringert sich die Anzahl der Formel-einheiten auf  $z = 1$ . Eine rhomboedrische Zelle enthält auch die Punktlage xxx. Diese gestattet es, die Abweichungen vom idealen Parameter der Flächenzentrierung der vier Tellurionen auf der vierzähligen Punktlage xxx der Raumgruppe P 23 zu berücksichtigen. Auch das rhomboedrische Kristallsystem könnte es gestatten, die Anomalität des Reflexes (006), der hier natürlich anders indiziert wird, zu erklären und zu beseitigen. Der Vollständigkeit halber sei hier noch der Fall erwähnt, daß im rhomboedrischen Kristallsystem  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  und daß  $a_R = b_R = c_R = a_{\text{kubisch}}$  ist. Wenn eine solche rhomboedrische Zelle allseits flächenzen-

triert ist, wird sie nach Übereinkunft als einfach primitive rhomboedrische Zelle mit den Achsen  $a_R = b_R = c_R$   
 $= \frac{a_{\text{kubisch}}}{2} \sqrt{2}$  aufgestellt.

Andere Möglichkeiten wie kubische Metrik und rhombische Symmetrie und Ähnliches brauchen hier nicht untersucht zu werden. Denn es ist schon ein sehr seltener Fall, daß die Zelle z.B. kubische Metrik und tetragonale Symmetrie aufweist. Es wurde noch kein Fall beobachtet, daß die Symmetrie gleich um zwei Stufen niedriger ist als die Metrik. Auch spricht ein R-Wert von 0,198 gegen eine solche hypothetische Möglichkeit. Aus diesem Grund wurden solche Hypothesen nicht in die weiteren Überlegungen einbezogen.

#### 2.6.7. Wahl eines neuen Kristallsystems und (h0l)-Pattersonsynthese

Zunächst wurde eine innenzentrierte tetragonale Zelle angenommen (Fall 1a). Die kubisch indizierten Reflexe wurden mit der in Kapitel 2.6.2. angegebenen Umformungsmatrix tetragonal umindiziert. Die Lage der tetragonalen Zelle gibt Abbildung 20 wieder.

$$a_T = b_T = 8,176 \text{ \AA} \quad c_T = 11,563 \text{ \AA}$$

Aufgrund des in diesem Zusammenhang guten R-Wertes einerseits und der nachgewiesenen Symmetriebeziehungen andererseits kann man davon ausgehen, daß die Lage der Tellurionen zueinander und auch zum Nullpunkt nur noch geringfügigen Änderungen unterliegt. Dies gilt ungeachtet der Elementarzelle, die man aufstellt und die aus der kubischen Elementarzelle hervorgeht, denn sonst könnte man nicht die kubische Scheinsymmetrie und Metrik zugleich beobachten. Unter kubischer Scheinsymmetrie sei hier das Vorliegen einer dreizähligen Achse gemeint. Um nun zu prüfen, ob eine tetragonale Zelle vorliegt, führte man eine (h0l)-Pattersonsynthese durch. Eine (hk0)-Pattersonsynthese besitzt keine Aussagekraft, da sie nur eine kubische Pattersonsynthese darstellt, deren Achsen um  $45^\circ$  verdreht sind,

d.h. in der kubischen Pattersonsynthese ist die tetragonale (hk0)-Synthese enthalten. Macht man in der kubischen Synthese die Flächendiagonale (genauer die halbe Flächendiagonale) zur a-Achse, so bekommt man die tetragonale (hk0)-Projektion. Nur in der (h0l)-Projektion kommt die Ungleichheit von a und c zum Ausdruck.

Man könnte daran denken, auch noch eine (h0l)-Projektion der großen tetragonalen Zelle (Fall 1b), bei der  $a_T = b_T = a_{\text{kubisch}} \sqrt{2}$  und  $c_T = c_{\text{kubisch}}$  zu rechnen. Eine Pattersonprojektion einer solchen Zelle, so lehrt die Betrachtung des Modells, erübrigt sich, weil sie eine Vervierfachung der kleinen tetragonalen Zelle darstellt, d.h. vier kleine tetragonale Zellen aneinandergereiht ergeben die große tetragonale Zelle. Die große tetragonale Zelle kann daher auch als widerlegt angesehen werden, wenn die innenzentrierte Zelle als nicht zutreffend ausscheidet. Ferner erweist sich diese große tetragonale Zelle als basisflächenzentriert, d.h. sie gehört einem Bravais-Gittertyp an, der in Wirklichkeit nicht vorkommt. Somit scheidet die große tetragonale Zelle 1b für die weitere Betrachtung aus.

Daher kommt als mögliche tetragonale Zelle nur noch die innenzentrierte Zelle 1a in Frage.

Mit Hilfe der unten angegebenen Umformungsmatrix 3, die aber für die Koordinatenumformung von oben nach unten gelesen werden muß, wurden die Koordinaten der Germanium- und der Tellurionen in die tetragonale Zelle übertragen. Diese innenzentrierte Zelle ist nur halb so groß wie die kubische. Daher enthält sie nur zwei Formeleinheiten. Dies hat zur Folge, daß je zwei Koordinatentripel der Tellur-, Silber- und Germaniumionen zusammenfallen.

|       |       | $x_T$ | $y_T$ | $z_T$ |
|-------|-------|-------|-------|-------|
|       |       | $h_T$ | $k_T$ | $l_T$ |
| $x_k$ | $h_k$ | 1     | -1    | 0     |
| $y_k$ | $k_k$ | 1     | 1     | 0     |
| $z_k$ | $l_k$ | 0     | 0     | 1     |

Umformungsmatrix 3

Der Pfeil drückt aus, daß man für die Umformung der Koordinaten die Matrix von oben nach unten lesen muß.

Die Germanium- und die Tellurionen besetzen in der innenzen-trierten Zelle folgende Plätze:

Ge:  $000/\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

Te:  $(\frac{2}{8}0\frac{1}{8}); (0\frac{6}{8}\frac{7}{8}); (0\frac{2}{8}\frac{7}{8}); (\frac{6}{8}0\frac{1}{8}); (\frac{2}{4}0\frac{3}{4}); (0\frac{1}{2}\frac{1}{4}); (00\frac{1}{2});$   
 $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0); (\frac{6}{8}\frac{1}{2}\frac{5}{8}); (\frac{1}{2}\frac{1}{4}\frac{3}{8}); (\frac{1}{2}\frac{3}{4}\frac{3}{8}); (\frac{1}{4}\frac{1}{2}\frac{5}{8}).$

Geht man von der kubischen Kristallklasse  $\bar{4} 3 m$  aus, die äußerlich vorliegt, aber innerlich, d.h. durch die Punktlagensymmetrie nicht bestätigt werden konnte, so ist es wahrscheinlich, daß die nun wirklich vorliegende Kristallklasse eine Unterklasse von  $\bar{4} 3 m$  ist. Im tetragonalen Fall kommen nur die Kristallklassen  $\bar{4}$  und  $\bar{4} 2 m$  in Frage. In Einklang damit steht, daß sich das Anionenteilgitter der tetragonalen Zelle nicht durch die Punktlagen der niederstsymmetrischen innenzentrierten Zelle überhaupt, nämlich  $I 4$  wiedergeben läßt.

Daher versuchte man, das Anionenteilgitter mit den Punktlagen der nächst höhersymmetrischen Raumgruppe zu beschreiben. Da  $I 4_1$  wegen des Auslöschungsgesetzes für  $(001): l = 4n$  nicht in Frage kommt, kommt  $I \bar{4}$  in Betracht.  $I \bar{4}$  ist zugleich die niedrigstsymmetrische Raumgruppe derjenigen Kristallklassen, die eine Unterklasse von  $\bar{4} 3 m$  darstellen.

Tabelle 44a gibt die Punktlagen der Raumgruppe I  $\bar{4}$  an.

| $(0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})^+$ |   |           |                                |                            |                                               |
|------------------------------------------------------|---|-----------|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------|
| 8                                                    | g | 1         | x, y, z;                       | $\bar{x}, \bar{y}, z;$     | y, $\bar{x}, \bar{z};$ $\bar{y}, x, \bar{z}.$ |
| 4                                                    | f | 2         | $0, \frac{1}{2}, z;$           | $\frac{1}{2}, 0, \bar{z}.$ |                                               |
| 4                                                    | e | 2         | 0, 0, z;                       | 0, 0, $\bar{z}.$           |                                               |
| 2                                                    | d | $\bar{4}$ | $0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}.$ |                            |                                               |
| 2                                                    | c | $\bar{4}$ | $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}.$ |                            |                                               |
| 2                                                    | b | $\bar{4}$ | $0, 0, \frac{1}{2}.$           |                            |                                               |
| 2                                                    | a | $\bar{4}$ | 0, 0, 0.                       |                            |                                               |

Die Tellurionen besetzen in dieser Raumgruppe die 8zählige Punktlage 8 g 1 mit  $x = \frac{2}{8}$ ,  $y = 0$  und  $z = \frac{1}{8}$  ferner die Punktlagen 2 b  $\bar{4}$  und 2 c  $\bar{4}$ . Die Germaniumionen sitzen auf 2 a  $\bar{4}$ .

Die Auswertung der (h0l)-Pattersonsynthese bewies, daß diese tetragonale Zelle ebenfalls ausscheidet und damit der Fall 1 der tetragonalen Symmetrie nicht mehr in Betracht kommt. Denn sucht man die Maxima, die sich durch die Wechselwirkung der Tellurionen auf den beiden Punktlagen 2 b  $\bar{4}$  und 2 c  $\bar{4}$  ergeben müssen, so findet man, daß abgesehen von dem Maximum in  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  alle anderen vier, die jeweils doppelt vorkommen, überhaupt nicht vorhanden sind. An ihren Stellen beobachtet man ein absolutes Minimum der Elektronendichte. Dies ist um so schwerwiegender als die betreffenden Punktlagen keine freien Parameter enthalten, so daß man auch nicht vermuten kann, daß diese Maxima deshalb nicht auftreten, weil die Parameter in Wirklichkeit doch anders seien. Wie schon früher erwähnt, können bei bestimmten Symmetrieelementen zusätzliche Maxima in Pattersonsynthesen auftreten. Jedoch gibt es keine andere Erklärung für das Ausbleiben von Maxima als diejenige, daß eben die betref-

fenden Atome, die diese Maxima hervorrufen müssen, nicht vorhanden sind. Da man sich schon in der allgemeinsten, d.h. in der niedrigstsymmetrischen Raumgruppe befindet, scheidet damit das tetragonale Kristallsystem ganz aus.

Aus der erwähnten Symmetriegleichheit der innenzentrierten tetragonalen Zelle mit einer allseits flächenzentrierten tetragonalen Zelle läßt sich ableiten, daß auch eine Pattersonsynthese in der Aufstellung  $a = c$  keine neuen Gesichtspunkte bringen kann.

#### 2.6.8. Untersuchung des rhomboedrischen Falles

Wenn man von der kubischen Zelle, d.h. von der kubischen Scheinsymmetrie ausgeht, so kann man grundsätzlich zwei verschiedene Wege einschlagen. Entweder betont man die vierzählige Inversionsdrehachse, allgemein die vierzählige Symmetrie, dann gelangt man zur tetragonalen Zelle oder man hebt die dreizählige Symmetrie hervor, dann kommt man zur rhomboedrischen Zelle. Als weitere Möglichkeit bietet sich daher noch das rhomboedrische Kristallsystem an. Geht man weiterhin von der (Schein)symmetrie  $\bar{4} 3 m$  aus und nimmt man an, daß das wirkliche Kristallsystem eine Untergruppe von  $\bar{4} 3 m$  ist, so kommen die beiden Raumgruppen  $R \bar{3}$  und  $R 3 m$  in Frage.

Wie im tetragonalen Falle empfiehlt es sich, die niedrigstsymmetrische mögliche Zelle als Ausgangspunkt aller Überlegungen zu wählen. Dies ist  $R \bar{3}$ .

Tabelle 45 gibt die Punktlagen der Raumgruppe  $R \bar{3}$  in der rhomboedrischen und hexagonalen Aufstellung wieder.

##### a) rhomboedrische Achsen:

3 b 1 : xyz, zxy, yzx

1 a 3 : xxx

##### b) hexagonale Achsen:

$+(0,0,0; \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3}, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3})$

9 b 1 : xyz;  $\bar{y}$ ,  $x - y$ ,  $z$ ;  $y - x$ ,  $\bar{x}$ ,  $z$ ;

3 a 3 : 00z;

Abbildung 15 gibt die Lage der rhomboedrischen Zelle in der kubischen Zelle wieder. Die Umformungsmatrix 4 gibt die Beziehungen zwischen rhomboedrischen Indizes und kubischen an.

|               |   | Kubisch       |               |               | Umformungsmatrix 4 |
|---------------|---|---------------|---------------|---------------|--------------------|
|               |   | h             | k             | l             |                    |
| Rhomboedrisch | h | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 0             |                    |
|               | k | $\frac{1}{2}$ | 0             | $\frac{1}{2}$ |                    |
|               | l | 0             | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ |                    |

Da die rhomboedrische Zelle schiefe Winkel aufweist, wurde sie zum Zwecke einer besseren Anschaulichkeit mit hexagonalen Achsen aufgestellt. Es ist eine Eigenart des rhomboedrischen Kristallsystems, daß sich jede rhomboedrische Zelle mit hexagonalen Achsen aufstellen läßt, aber nicht umgekehrt. Legt man der rhomboedrischen Zelle in der Abbildung 15 die obverse Aufstellung (Rhomboederbedingung:  $-h + k + l = 3n$ ) zugrunde, so bekommt man unter Anwendung der Umformungsmatrix vom obversen in das hexagonale Kristallsystem die Umformungsmatrix 5.

Die Umformungsmatrix 5 gibt die Beziehungen zwischen dem kubischen Kristallsystem und der hexagonalen Aufstellung der rhomboedrischen Zelle, die der kubischen Zelle einbeschrieben werden kann, wieder.

|           |   | Kubisch       |                |                | Umformungsmatrix 5 |
|-----------|---|---------------|----------------|----------------|--------------------|
|           |   | h             | k              | l              |                    |
| Hexagonal | h | 0             | $\frac{1}{2}$  | $-\frac{1}{2}$ |                    |
|           | k | $\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | 0              |                    |
|           | l | 1             | 1              | 1              |                    |

Die rhomboedrische Zelle wurde mit hexagonalen Achsen aufgestellt. Als Achsen ergaben sich  $a = 8,176 \text{ \AA}$  und  $c = 20,028 \text{ \AA}$ . Hiermit ergibt sich ein Volumen  $V = 1159,5 \text{ \AA}^3$ . Daraus errechnet sich die Anzahl der Formeleinheiten in der hexagonalen Aufstellung der rhomboedrischen Zelle zu  $z = 2,947 \rightarrow 3$ , was eine

Verkleinerung der Zelle darstellt. Der befriedigende R-Wert einerseits und die nachgewiesenen Symmetriebeziehungen andererseits gestatten es, davon auszugehen, daß das Germanium- und das Anionenteilgitter richtig sind, so daß die Tellurionen in ihren gegenseitigen Lagen, wenn überhaupt, dann nur noch unwesentliche Änderungen erfahren. Dies gilt um so mehr, als jede kubisch flächenzentrierte Zelle – und um eine solche handelt es sich nach den beobachteten Reflexen – rhomboedrisch aufgestellt werden kann. Die Symmetriebeziehungen ändern sich auch nicht, wenn man die rhomboedrische Zelle mit hexagonalen Achsen aufstellt. Dadurch wird die Zelle zwar vergrößert, jedoch hat die vergrößerte Zelle den Vorteil zweier  $90^\circ$  Winkel und ist somit anschaulicher.

Zunächst wurde das Anionenteilgitter, das sowohl sehr gut die vierzählige als auch die dreizählige Symmetrie erkennen läßt und den weitaus größten Streubeitrag zusammen mit dem Germanium liefert, in die hexagonale Aufstellung der rhomboedrischen Zelle übertragen.

Zur Umwandlung der Koordinaten der kubischen Zelle in die Koordinaten der hexagonalen Aufstellung der rhomboedrischen Zelle diente die Umformungsmatrix 6. Sie muß zur Übertragung der Koordinaten von oben nach unten gelesen werden.

Hexagonal

|         |       | $x_H$          | $y_H$          | $z_H$         |
|---------|-------|----------------|----------------|---------------|
|         |       | $h_H$          | $k_H$          | $l_H$         |
| Kubisch | $x_K$ | $\frac{2}{3}$  | $\frac{4}{3}$  | $\frac{1}{3}$ |
|         | $y_K$ | $\frac{2}{3}$  | $-\frac{2}{3}$ | $\frac{1}{3}$ |
|         | $z_K$ | $-\frac{4}{3}$ | $-\frac{2}{3}$ | $\frac{1}{3}$ |

Umformungsmatrix 6

Die mit dieser Umformungsmatrix übertragenen Tellur- und Germaniumkoordinaten lassen sich in der Raumgruppe R 3 folgendermaßen wiedergeben.

3 Ge in 3 a 3 mit  $z = 0$

3 Te in 3 a 3 mit  $z = \frac{1}{8}$

3 Te in 3 a 3 mit  $z = \frac{3}{4}$

3 Te in 3 a 3 mit  $z = \frac{1}{2}$

9 Te in 9 b 1 mit  $x = \frac{1}{2}$ ,  $y = \frac{1}{2}$ ,

$z = \frac{5}{8}$

#### 2.6.8.1. (h0l)-Patterson- und Fouriersynthese der hexagonalen Aufstellung der rhomboedrischen Zelle

Die kubischen Indizes wurden mit einem selbst geschriebenen Programm hexagonal umindiziert. Für alle umindizierten Reflexe mußte die Rhomboederbedingung  $-h + k + l = 3n$  erfüllt sein. Anschließend wurde eine (h0l)-Pattersonsynthese gerechnet.

Sie war in Einklang mit dem bisher diskutierten Anionenteilgitter. Aus diesem Grunde gab es keinen Anlaß, die Raumgruppe zu verlassen. Man rechnete daher eine (h0l)-Fouriersynthese, bei der die Lagen der Germanium- und der Tellurionen als bekannt eingegeben wurden. Die Auswertung dieser Fouriersynthese unter Berücksichtigung der Höhen der Maxima ergab nun, daß sich alle Maxima durch die vorhandenen Punktlagen beschreiben lassen.

Die Tellurionen sind die schwersten Ionen. Ihnen müssen daher die größten Maxima zugeordnet werden.

Für die einzelnen Atomarten ergeben sich folgende Parameter:

Ge besetzt die Punktlage 3 a 3 mit  $z = 0$ .

Te besetzt die Punktlage 3 a 3 dreifach, und zwar mit  $z = 0,500$ ;  $z = 0,750$ ;  $z = 0,125$ ;

Te besetzt ferner die Punktlage 9 b 1 mit  $x = 0,510$ ;  $y = 0,495$ ;  $z = 0,630$ .

Dies stellt im Rahmen der zu erwartenden Genauigkeit eine gute Übereinstimmung mit den eingegebenen Werten dar.

Die Silberionen lassen sich durch acht 9zählige und drei dreizählige Punktlagen beschreiben. Die 9zähligen Punktlagen haben als Parameter:

|              |              |              |      |
|--------------|--------------|--------------|------|
| $x = 0,155;$ | $y = 0,835;$ | $z = 0,105;$ | I    |
| $x = 0,825;$ | $y = 0,172;$ | $z = 0,045;$ | II   |
| $x = 0,475;$ | $y = 0,522;$ | $z = 0,055;$ | III  |
| $x = 0,155;$ | $y = 0,517;$ | $z = 0,205;$ | IV   |
| $x = 0,985;$ | $y = 0,017;$ | $z = 0,325;$ | V    |
| $x = 0,080;$ | $y = 0,922;$ | $z = 0,235;$ | VI   |
| $x = 0,145;$ | $y = 0,452;$ | $z = 0,295;$ | VII  |
| $x = 0,835;$ | $y = 0,157;$ | $z = 0,145;$ | VIII |

Die drei dreizähligen Punktlagen haben als Parameter:  $z = 0,270;$   
 $z = 0,885;$   $z = 0,333.$

Somit besetzen die 24 Silberionen 81 Koordinatentripel. Dies stützt die früheren Annahmen für eine statistische Verteilung der Silberionen. In erster Näherung wurde - da man aus der Fouriersynthese weitergehende Aussagen nicht machen konnte - eine statistische Gleichverteilung über alle Punktlagen angenommen. Damit ergibt sich der Besetzungsfaktor zu 0,296. Alle Maxima konnten mit Punktlagen der Raumgruppe  $R\ 3$  in der hexagonalen Aufstellung beschrieben werden.

Nachdem die hexagonale Aufstellung nicht Selbstzweck, sondern nur Mittel zum Zwecke einer besseren räumlichen Vorstellung dient, sollen zum Abschluß noch die Koordinaten, die sich aus der Fouriersynthese ergaben, in das rhomboedrische Kristallsystem übertragen werden.

In der rhomboedrischen Zelle sind  $a = b = c = 8,176\ \text{\AA}$  und  $\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$ . Der Rauminhalt der Zelle beträgt  $V = 386,459\ \text{\AA}^3$ . Das Verhältnis zwischen der rhomboedrischen Zelle und der hexagonalen Aufstellung dieser rhomboedrischen Zelle beträgt

$$\frac{V_{\text{hexagonal}}}{V_{\text{rhomboedr.}}} = 3,0002$$

(Die Theorie verlangt: 3,0000).

Aufgrund des kleineren Rauminhaltes der rhomboedrischen Zelle errechnet sich  $z = 0,982 \longrightarrow 1$  Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Dies hat zur Folge, daß je drei Koordinatentripel der hexagonalen Aufstellung der rhomboedrischen Zelle in der rhomboedrischen Zelle zusammenfallen. Die Matrix 7 gibt die Beziehungen zwischen der

obversen Aufstellung der rhomboedrischen Zelle und der hexagonalen Aufstellung, die aus dieser rhomboedrischen Zelle hervorgeht, wieder. Wie immer bei Koordinatenumwandlungen muß die Matrix von oben nach unten gelesen werden, was durch den Pfeil ausgedrückt wird.

|                 |       |               |       |       |                    |
|-----------------|-------|---------------|-------|-------|--------------------|
|                 |       | $R_{obverse}$ |       |       | Umformungsmatrix 7 |
|                 |       | $x_R$         | $y_R$ | $z_R$ |                    |
|                 |       | $h_R$         | $k_R$ | $l_R$ |                    |
| $R_{hexagonal}$ | $x_H$ | $h_H$         | 1     | - 1   | 0                  |
|                 | $y_H$ | $k_H$         | 0     | 1     | - 1                |
|                 | $z_H$ | $l_H$         | 1     | 1     | 1                  |

Auch in der rhomboedrischen Aufstellung wurde wieder eine Gleichverteilung der Silberionen über alle Punktlagen in erster Näherung angenommen. Der Besetzungsfaktor beträgt wieder 0,296. Somit ergeben sich für die Strukturbeschreibung in der rhomboedrischen Aufstellung folgende kristallographische Daten, die in der Tabelle 45 a zusammengefaßt sind.

Tab. 45a: Kristallographische Daten von  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$

|                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|---------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kristallsystem:                             | trigonal - rhomboedrisch (pseudo-kubisch)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Raumgruppe:                                 | $R\ 3 - C_4^3$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Aufstellung:                                | rhomboedrisch                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Achse:                                      | $a = 8,176 \pm 0,001 \text{ \AA}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Winkel:                                     | $\alpha = 60^\circ$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Volumen:                                    | $V = 386,4 \text{ \AA}^3$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Anzahl der Formel-einheiten/Elementarzelle: | $z = 1$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Dichte:                                     | $\rho = 7,18 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Punktlagen:                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Ge:                                         | Ge auf 1 a mit $x = 0$ ;                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Te:                                         | Te auf 3 b mit<br>$x = 0,615$ ; $y = 0,122$ ; $z = 0,133$ ;<br>Te auf 1 a mit $x = 0,125$ ;<br>Te auf 1 a mit $x = 0,500$ ;<br>Te auf 1 a mit $x = 0,750$ ;                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Ag:                                         | 0,88 Ag statistisch auf 3 b<br>mit $x = 0,260$ ; $y = 0,785$ ; $z = 0,270$ ;<br>0,88 Ag statistisch auf 3 b mit<br>$x = 0,870$ ; $y = 0,392$ ; $z = 0,873$ ;<br>0,88 Ag statistisch auf 3 b mit<br>$x = 0,530$ ; $y = 0,102$ ; $z = 0,533$ ;<br>0,88 Ag statistisch auf 3 b mit<br>$x = 0,360$ ; $y = 0,567$ ; $z = 0,688$ ;<br>0,88 Ag statistisch auf 3 b mit<br>$x = 0,310$ ; $y = 0,357$ ; $z = 0,308$ ;<br>0,88 Ag statistisch auf 3 b mit<br>$x = 0,315$ ; $y = 0,077$ ; $z = 0,313$ ;<br>0,88 Ag statistisch auf 3 b mit<br>$x = 0,440$ ; $y = 0,602$ ; $z = 0,843$ ;<br>0,88 Ag statistisch auf 3 b mit<br>$x = 0,980$ ; $y = 0,467$ ; $z = 0,988$ ; |

Fortsetzung der Tabelle 45 a

|                                                                                                                                                           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,300 Ag statistisch auf 1 a<br>mit $x = 0,333$ ;<br>0,300 Ag statistisch auf 1 a<br>mit $x = 0,885$ ;<br>0,300 Ag statistisch auf 1 a<br>mit $x = 0,270$ |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Eine Verfeinerung dieser Daten war im Rahmen der vorliegenden Arbeit aus Zeitgründen nicht mehr möglich.

#### 2.6.9. Strukturbeschreibung von $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$

Obwohl darauf hingewiesen wurde, daß in der Struktur Abweichungen von der kubischen Symmetrie vorliegen, sollen die Beschreibung und Erörterung aus Gründen der Übersichtlichkeit mit Hilfe der kubischen Elementarzelle erfolgen. Dies ist gerechtfertigt, da die Abweichungen von der kubischen Symmetrie nur gering sein können. Diese Aussage erfährt dadurch ihre Berechtigung, daß alle Filmaufnahmen niemals zu der Vermutung Anlaß gaben, es könnte sich nicht um ein kubisch flächenzentriertes Gitter handeln.

Wie die Untersuchungen gezeigt haben, bestehen enge strukturelle Beziehungen zwischen der Hochtemperaturphase von  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  und  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ . Nur die Besetzungsfaktoren der einzelnen Punktlagen in den beiden Verbindungen weichen etwas voneinander ab. Die Strukturen sollen daher am Beispiel des  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  diskutiert werden, da hier wegen der Vermessung des verwendeten Einkristalls eine größere Genauigkeit erzielt werden konnte. Zur Strukturbeschreibung werden von den Silberpunktlagen die beiden 48zähligen Punktlagen und die 24zählige Punktlage, von denen sich immer wieder gezeigt hat, daß sie zur Strukturbeschreibung unentbehrlich sind, herangezogen. Nachdem die vierzählige Punktlage keine Verbesserung des R-Wertes mit sich bringt, sondern nur bewirkt, daß der Reflex (008) angehoben wird, muß man davon ausgehen, daß sie wahrscheinlich nicht besetzt ist. Ihr kommt daher im wesentlichen nur die Bedeutung einer Hilfsgröße

zu, deren Aufgabe es ist, die Unterschiede in Bezug auf eine bestimmte Reflexart im kubischen Kristallsystem, die wegen der rhomboedrischen Symmetrie auftreten, zu verringern oder zu beseitigen.

Wie schon erwähnt, bedürfen die Atomparameter noch einer letzten Verfeinerung. Die Änderungsbeträge werden sich aus den erwähnten Gründen nur in Größenordnungen von einigen Tausendstel bewegen. Es ist daher gerechtfertigt, wenn man für die Berechnung der Atomabstände diejenigen Daten verwendet, die man bei einer früheren Verfeinerung erhielt. Darüberhinaus erschweren es die breiten Minima, sich für einen Parameterwert zu entscheiden.

Tabelle 45b enthält die Atomabstände der einzelnen Atomarten.

| Nr. | Atomarten | Atomabstände                       | Bemerkungen                                                                                          |
|-----|-----------|------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1   | Ge - Te   | 4 x 2,53 Å                         | reg. $\text{GeTe}_4$ -Tetraeder                                                                      |
| 2   | Te - Te   |                                    |                                                                                                      |
| a)  |           | 4,01 Å                             | reg. $\text{Te}_4$ -Tetraeder (leer)                                                                 |
| b)  |           | 4,01 Å; 4,77 Å;<br>4,79 Å; 4,99 Å; | verzerrter $\text{Te}_4$ -<br>Tetraeder (besetzt)                                                    |
| c)  |           | 4,01 Å; 4,01 Å;<br>4,77 Å; 4,77 Å  | verzerrter $\text{Te}_4$ -<br>Tetraeder (leer)                                                       |
| 3   | Ag - Te   |                                    |                                                                                                      |
| a)  |           | 2,75 Å; 2,75 Å;<br>2,77 Å; 3,27 Å  | Tetraederabstände eines<br>Silberions der I 48zäh-<br>ligen Punktlage und dem<br>Tetraeder von 2 b.  |
| b)  |           | 2,57 Å; 2,99 Å;<br>3,09 Å; 3,09 Å  | Tetraederabstände eines<br>Silberions der II 48zäh-<br>ligen Punktlage                               |
| c)  |           | 2,48 Å; 2,48 Å;<br>2,88 Å          | Abstände eines Silber-<br>ions der 24zähligen Punkt-<br>lage bei trigonal-pla-<br>narer Koordination |
| 4   | Ag - Ag   |                                    | Abstand der Silberionen<br>zwischen den einzelnen<br>Punktlagen                                      |
|     |           | 1,31 Å                             | I 48 - 24                                                                                            |
|     |           | 2,61 Å;                            | I 48 - I 48                                                                                          |
|     |           | 1,51 Å;                            | I 48 - II 48                                                                                         |
|     |           | 2,12 Å;                            | II 48 - II 48                                                                                        |
|     |           | 2,30 Å;                            | II 48 - 24                                                                                           |
|     |           | >3,50 Å;                           | 24 - 24                                                                                              |

Bei der Auswertung der Atomabstände, deren Zusammenfassung die Tabelle 45 b enthält, fallen einige Besonderheiten auf:

- 1) Die Te-Te Abstände sind sehr unterschiedlich. So beobachtet man in dem regelmäßigen Tellurtetraeder einen Bindungsabstand von  $4,01 \text{ \AA}$  (2a), während der mit diesem regelmäßigen Tellurtetraeder kantenverknüpfte Tellurtetraeder (2b) bereits so stark verzerrt ist, daß in ihm keine zwei gleichen Atomabstände vorkommen. Ein dritter (2c) Tetraeder, der mit den Tetraedern 2a und 2b flächenverknüpft ist, ist ebenfalls verzerrt. Diese Verzerrung rührt, da der Tetraeder selber kein Silberion enthält, von der Flächenverknüpfung her. Aus diesem Grund ist auch die Verzerrung nicht so stark wie in 2b.

Es gibt in dem Modell nur vier unverzerrte Tellurtetraeder, deren Mittelpunkte auf der vierzähligen Punktlage  $4c \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  m liegen. Alle anderen Tellurtetraeder sind mehr oder weniger stark verzerrt.

- 2) Das Silber ist durchweg verzerrt tetraedrisch koordiniert, wenn man von den Silberionen der 24zähligen Punktlage absieht, die eine Sonderstellung einnehmen und auf die später genauer eingegangen werden soll. Das Ausmaß der tetraedrischen Verzerrung, das hier als Unterschied zwischen dem größten und kleinsten Bindungsabstand verstanden werden soll, ist in beiden Fällen gleich groß, nämlich  $0,52 \text{ \AA}$ . So beobachtet man den größten Ag-Te Abstand bei der tetraedrischen Koordination des Silberions der I 48zähligen Punktlage und den kleinsten Ag-Te Abstand mit  $2,57 \text{ \AA}$  bei der tetraedrischen Koordination des Silberions der II 48zähligen Punktlage.
- 3) Die Ag-Ag Abstände sind teilweise sehr kurz, einige sogar erheblich kürzer als die Ag-Te Abstände.
- 4) Die Silberionen sind über eine große Anzahl von Koordinatentripel verteilt.
- 5) Germanium zeigt keine außergewöhnlichen Koordinationsverhältnisse. Es ist regelmäßig von vier Tellurionen mit normalen Germanium-Tellur Abständen ( $2,53 \text{ \AA}$ ) umgeben. Dies bedeutet, daß die Besonderheiten der Struktur im wesentlichen auf die Ag-Ag und Ag-Te Koordination zurückzuführen sind. Sie sollen daher im einzelnen diskutiert werden:

Geht man bei der Betrachtung vom ersten Viertel der Elementarzelle aus und faßt das Tellurion ( $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$ ) ins Auge, so sieht man, daß dieses von 12 Silberionen umgeben ist, die alle der ersten 48zähligen Punktlage angehören. Diese 12 Silberionen bilden einen Tetraederstumpf.

Dieser Tetraederstumpf entsteht dadurch, daß man die vier Tetraederecken so abschneidet, daß daraus jeweils ein gleichseitiges Dreieck hervorgeht. Der Tetraederstumpf enthält nun statt vier Dreiecksflächen vier regelmäßige Sechsecke, von denen jede zweite Sechseckseite mit den angrenzenden Sechsecken gleichseitige Dreiecke bildet, so daß die vier Ecken des Tetraeders durch vier gleichseitige Dreiecke im Tetraederstumpf ersetzt werden. Der auf diese Weise gebildete Tetraederstumpf zeigt sehr anschaulich die Symmetrie  $\bar{4} 3 m$  der Raumgruppe. Alle 12 Eckpunkte sind mit Silberionen der I 48zähligen Punktlage - nur diese Silberionen seien zunächst in die Betrachtung einbezogen - besetzt.

Um die Regelmäßigkeiten des Aufbaus der Zelle besser beschreiben zu können, soll die Elementarzelle in acht Oktanten unterteilt werden.

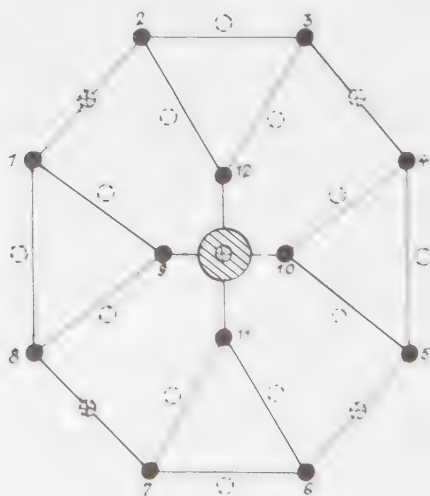
1. Oktant:  $x \leq 0,500$ ;  $y \leq 0,500$ ;  $z \leq 0,500$ ;
2. Oktant:  $x \geq 0,500$ ;  $x \leq 1,000$ ;  $y \geq 0,500$ ;  $z \leq 0,500$ ;
3. Oktant:  $x \geq 0,500$ ;  $x \leq 1,000$ ;  $0,500 \leq y \leq 1,000$ ;  $z \leq 0,500$ ;
4. Oktant:  $x \leq 0,500$ ;  $0,500 \leq y \leq 1,000$ ;  $z \leq 0,500$ ;
5. Oktant:  $x \leq 0,500$ ;  $y \leq 0,500$ ;  $0,500 \leq z \leq 1,000$ ;
6. Oktant:  $0,500 \leq x \leq 1,000$ ;  $y \leq 0,500$ ;  $0,500 \leq z \leq 1,000$ ;
7. Oktant:  $0,500 \leq x \leq 1,000$ ;  $0,500 \leq y \leq 1,000$ ;  
 $0,500 \leq z \leq 1,000$ ;
8. Oktant:  $x \leq 0,500$ ;  $0,500 \leq y \leq 1,000$ ;  
 $0,500 \leq z \leq 1,000$

Die 12 numerierten schwarzen Vollkreise stellen die Silberionen der I 48zähligen Punktlage dar. Die dick ausgezogene

Verbindungsline zwischen den Silberionen 11 und 12 soll ausdrücken, daß die beiden Silberionen die tiefsten Ecken des Tetraederstumpfes besetzen.

Die gestrichelte Gerade bringt zum Ausdruck, daß die beiden durch sie verbundenen Silberionen an der Spitze des Tetraederstumpfes liegen, also die beiden höchsten Ecken besetzen. Die restlichen Silberionen, die zwischen diesen vier Silberionen liegen und die anderen Ecken des Tetraederstumpfes ausfüllen, sind durch dünne Linien miteinander verbunden. Das Tellurion sitzt in der Mitte des Körpers. Seine Lage wird durch den Schnittpunkt der gestrichelten Verbindungsline mit der dick ausgezogenen bestimmt. Es ist durch einen großen schraffierten Kreis angedeutet. In Wirklichkeit ist das Tellurion im Verhältnis zu den Silberionen natürlich zu klein gezeichnet. Es wurde deshalb so klein in die Zeichnung eingetragen, weil es hier in erster Linie darauf ankam, die Umgebung des Tellurions wiederzugeben und die Zeichnung durch eine maßstabsgetreue Größe des Tellurions überladen worden wäre.

Abbildung 22a zeigt den Tetraederstumpf in der Aufsicht.



Bei den vier Dreiecken handelt es sich um gleichseitige Dreiecke. Die Atomabstände betragen jeweils  $2,61 \text{ \AA}$ . Auch die vier Sechsecke, die zusammen mit den vier Dreiecken die Oberfläche des Tetraederstumpfes darstellen, sind gleichseitig. Auch hier beträgt die Sechseckseite  $2,61 \text{ \AA}$ .

In jedem Viertel der Elementarzelle kommen zwei solche Tetraederstümpfe vor. Der hier gezeichnete Tetraederstumpf ist mit den beiden Silberionen 11 und 12 mit einem gleichen, zweiten Tetraederstumpf, der in der unteren Hälfte des Elementarzellenviertels liegt, verbunden. Diese beiden Silberionen sind die einzigen Ionen, die die beiden Tetraederstümpfe gemeinsam haben.

Dagegen ist der Tetraederstumpf des 5. Oktanten, von dem man hier ausgeht, durch die Silberionen 1 und 2 mit dem Tetraederstumpf des 8. Oktanten und durch die Silberionen 3 und 4 mit demjenigen des 6. Oktanten verknüpft. Diese vier Silberionen liegen auf den Eckpunkten dreier aufeinanderfolgender Seiten des Sechseckes. Jeder Tetraederstumpf hat also 12 Silberionen mit anderen Tetraederstümpfen gemeinsam. Da es 48 Silberionen gibt (genauer 48 Koordinatentripel der I 48zähligen Punktlage) kommen also insgesamt  $48 : \frac{12}{2} = 8$  Tetraederstümpfe vor, die sich auf die acht Oktanten der Elementarzelle verteilen. Jedoch ist nur die Hälfte dieser acht Tetraederstümpfe mit Tellurionen besetzt, und zwar nur von solchen Tellurionen, welche die Punktlage  $4d \quad \bar{4} \quad 3m$  besetzen. Dies bedingt, daß jeweils gefüllte und leere Tetraederstümpfe einander abwechseln, wenn man vom 1. Oktanten, der leer ist, über den zweiten zum dritten usw. übergeht. Als gemeinsame Seiten zweier Tetraederstümpfe beobachtet man nur solche Seiten des Sechseckes, die nur zu dem Sechseck allein gehören und nicht auch noch zu einem Dreieck.

Eine weitere Betrachtung der Tetraederstümpfe zeigt, daß jeweils bei denjenigen Tetraederstümpfen, die in ihrer Mitte kein Tellurion haben, über den vier Sechseckflächen vier Tellurionen sitzen. Es sei nochmals betont, daß diese Tellurionen nicht in, sondern über der Sechseckmitte angeordnet sind. Da es vier solcher Tetraederstümpfe gibt, werden also 16 Tellurionen benötigt, um über den Sechseckmitten angeordnet werden zu können. Dies ist ge-

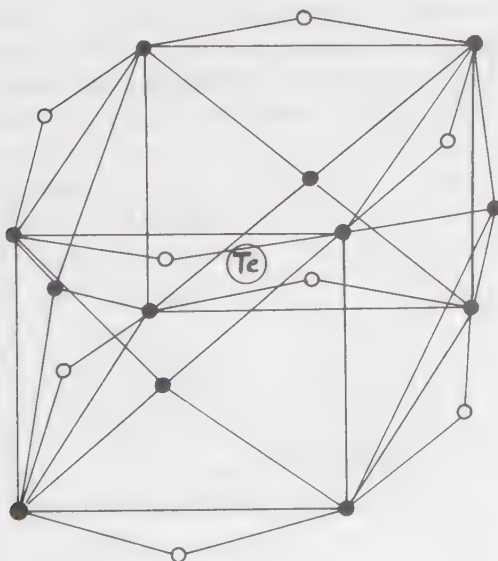
rade die Anzahl der Tellurionen, welche auf der 16zähligen Punktlage 16 e 3 m sitzen. Mit anderen Worten: Alle Tellurionen der 16zähligen Punktlage sitzen über den Mittelpunkten der regelmäßigen Sechsecke leerer Tetraederstümpfe. Diese Tellurionen haben zu allen Silberionen des Sechseckes stets den gleichen Abstand, nämlich  $2,75 \text{ \AA}$ . Diese Anordnung erklärt nun auch, warum vier der acht Tetraederstümpfe "leer" sind. Eine Betrachtung an Hand maßstabsgetreuer Modelle zeigt nämlich, daß diese Tetraederstümpfe gar nicht leer sind. Die vier Tellurionen, die über den Sechseckmittenpunkten angeordnet sind, sind so groß, daß sich ihre Elektronenwolken weit durch die Sechseckflächen in den Tetraederstumpf hinein erstrecken und diesen nahezu vollständig ausfüllen. Somit gibt es keine leeren Tetraederstümpfe mehr. Diese Ausfüllung des Tetraederstumpfes ist gegenüber der Ausfüllung mit einem ganzen Tellurion, dessen Schwerpunkt in der Mitte des Tetraederstumpfes liegt, so scheint es, gleichwertig. Nur das Modell, in dem gleich große Kugeln für Silber- und Tellurionen verwendet wurden, täuschte solche Lücken vor. Daher ergaben sich immer die starken Veränderungen des R-Wertes zum Schlechten hin, wenn diese scheinbaren Lücken besetzt wurden. Im Laufe der Strukturermittlung wurden nämlich mehrmals Silberionen in solche "leeren" Tetraederstümpfe gegeben. Eine anschauliche Vorstellung der wirklichen Größenordnungen und Verhältnisse gibt das Modell wieder. Es zeigt, daß von einer echten Koordination der Tellurionen durch die Silberionen nicht die Rede sein kann, denn die Silberionen füllen gerade die Lücken aus, welche die großen Tellurionen bilden und vermitteln so den Eindruck einer Flüssigkeit, die durch die statistische Verteilung der Silberionen auf drei Punktlagen nachgewiesen wurde. Die Tellurionen, die über den Sechseckflächenmittenpunkten sitzen, umgeben die Germaniumionen in Gestalt regelmäßiger Tetraeder. Diese  $\text{GeTe}_4$ -Tetraeder stellen die Verbindung zwischen jeweils vier "leeren" Tetraederstümpfen her. Da es insgesamt vier "leere" Tetraederstümpfe gibt, von denen jeder vier Sechseckflächen aufweist, werden dafür 16 Tellurionen gebraucht, die alle auf der 16zähligen Punktlage sitzen. Somit haben die 16 Tellurionen eine doppelte Aufgabe. Sie besetzen nicht nur die Lagen über den Mittelpunkten der Sechsecke und füllen damit die leeren Te-

traederstümpfe aus, sondern koordinieren auch die Germaniumionen und verbinden die "leeren" Tetraederstümpfe über regelmäßige  $\text{GeTe}_4$ -Tetraeder miteinander.

Das Tellurion in  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  ist von acht Silberionen umgeben, die an den Ecken eines Quaders sitzen. Die übernächsten Silbernachbarn befinden sich über den Mittelpunkten der Quaderflächen, mit Ausnahme der Grund- und Deckfläche, über deren Mittelpunkte die Germaniumionen sitzen. Gleiches gilt für die anderen Tellurionen in  $(\frac{1}{2} 0 0)$ ,  $(0 \frac{1}{2} 0)$  und  $(0 0 \frac{1}{2})$ . Die Germaniumionen sind jedoch so weit entfernt ( $\frac{a}{2}=5,781 \text{ \AA}$ ), daß man nur noch unter Vorbehalt von einer Koordination durch Germaniumionen sprechen kann. Die Silberionen, welche über den Flächenmittelpunkten des Quaders sitzen, sind erheblich näher benachbart als die Germaniumionen.

Die schwarzen Kreisflächen in der Abbildung 22b stellen die Silberionen der I 48zähligen Punktlage dar. Die weißen Kreisflächen bringen die Silberionen der II 48zähligen Punktlage zum Ausdruck. Der große Kreis im Mittelpunkt des Quaders bringt das Tellurion in  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  zum Ausdruck.

Abbildung 22b zeigt die Silberkoordination des Tellurions in  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$



Die zweite 48zählige Punktlage bewirkt, daß jeweils über den Mittelpunkten der Seiten der Grund- und Deckfläche des Quaders Silberionen angeordnet sind.

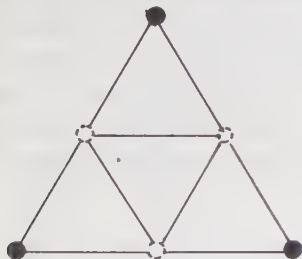
Zur Beschreibung der möglichen Silberlagen im Kristallgitter reichen die beiden 48zähligen Punktlagen nicht aus. Es muß noch eine 24zählige Punktlage mit herangezogen werden, nämlich diejenige mit  $x \frac{1}{4} \frac{1}{4}$  usw., also 24 g mm. Der Parameter  $x$  wurde mit 0,500 angenommen (= idealer Parameter). Diese 24zählige Punktlage hat zur Folge, daß jeweils in der Mitte der Seiten (bei dem jetzigen Parameter  $x = 0,500$ ), die jeweils zwei Dreiecke im Tetraederstumpf miteinander verbinden, ein Silberion sitzt. Da es insgesamt sechs Seiten gibt, welche die vier Dreiecke miteinander verbinden, werden insgesamt sechs Silberionen benötigt. Die Lagen der sechs Silberionen sind in der ersten Zeichnung (= Abbildung 22a) durch Kreise mit einem Kreuz in der Mitte eingetragen. In der Zeichnung sind nur vier Silberionen der 24zähligen Punktlage zu sehen, denn die beiden restlichen Silberionen liegen genau in der Mitte der dick ausgezogenen und der gestrichelt gezeichneten Strecke, so daß sie durch das große Tellurion verdeckt werden. Um sie anzudeuten, wurde dem schraffierten Tellurionenkreis ein gestrichelter Kreis mit einem Kreuz eingezeichnet. Wie schon erwähnt, ist jeder Tetraederstumpf mit vier anderen verbunden. Dies trifft nur insofern zu als diese vier in der Elementarzelle liegen. Genau betrachtet ist er mit sechs Tetraederstümpfen verknüpft, von denen die restlichen zwei Tetraederstümpfe durch die Seiten, welche die Ionen 5 und 6 einerseits und 7 und 8 andererseits bilden, verbunden sind. Diese zwei Tetraederstümpfe liegen jedoch außerhalb der Elementarzelle. So betrachtet, gehören von den 12 Silberionen der ersten 48zähligen Punktlage nur  $\frac{12}{2} = 6$  einem Tetraederstumpf an. Ebenso gehören von den sechs Silberionen der 24zähligen Punktlage nur  $\frac{6}{2}$  einem Tetraederstumpf an. Da es jedoch acht Tetraederstümpfe in der Elementarzelle gibt, werden insgesamt 24 Koordinatentripel (= 24zählige Punktlage) benötigt.

Die II 48zählige Punktlage hat nun zur Folge, daß genau in der Mitte über jeder Dreiecksseite ein Silberion sitzt. In der Abbildung 22a sind die Silberionen der II 48zähligen Punktlage durch gestrichelte Kreise ausgedrückt.

Da es insgesamt vier Dreiecke in einem Tetraederstumpf gibt,

braucht man 12 Silberionen, um die Plätze über den Dreieckseitenmitten besetzen zu können. Insgesamt sind vier Tetraederstümpfe mit Tellurionen in ihrer Mitte vorhanden. Somit werden also  $4 \cdot 12 = 48$  Silberionen, d.h. alle Koordinatentripel der II 48zähligen Punktlage ausschließlich zu diesem Zweck benützt. Auf diese Weise entsteht ein zweites gleichseitiges Dreieck, das um  $60^\circ$  gegen das große Dreieck, das von den Silberionen der ersten 48zähligen Punktlage gebildet wird, verdreht ist und das in der Aufsicht dem großen Dreieck einbeschrieben erscheint.

Abbildung 22c zeigt in der Aufsicht die Lage der beiden Dreiecke zueinander.



Die gestrichelten Kreise stellen die Lagen der Silberionen der II 48zähligen und die schwarzen Kreisflächen die Lagen der Silberionen der I 48zähligen Punktlage dar.

Die Betrachtung des Modells zeigt ferner, daß immer nur die Dreiecke der besetzten Tetraederstümpfe von den Silberionen der II 48zähligen Punktlage umgeben werden.

Die Erklärung dafür kann darin gesehen werden, daß durch eine gleiche Koordination bei den "leeren" Tetraederstümpfen sich sehr kurze Silber- Germaniumabstände ergäben. Dies ist jedoch sehr unwahrscheinlich, da dann die Ag-Ge-Abstoßung voll zur Wirkung kommen müßte.

Die Anordnung der Silberionen der II 48zähligen Punktlage über den Dreieckseitenmitten erklärt auch, warum die zur Punktlage 24 g mm analoge 24zählige Punktlage 24 f mm mit dem sinnvollen Parameter  $x = 0,750$ , der auch hier zugleich der ideale Parameter ist, nicht nur keine Verbesserung, sondern immer eine Verschlechterung des R-Wertes nach sich zieht: durch die zweite 48zählige Punktlage wird der vorhandene Raum voll ausgefüllt, so daß kein Platz mehr für neue Silberionen vorhanden ist. Es ergäben sich zu kurze Silber-Silber Abstände und damit zu starke Abstoßungskräfte,

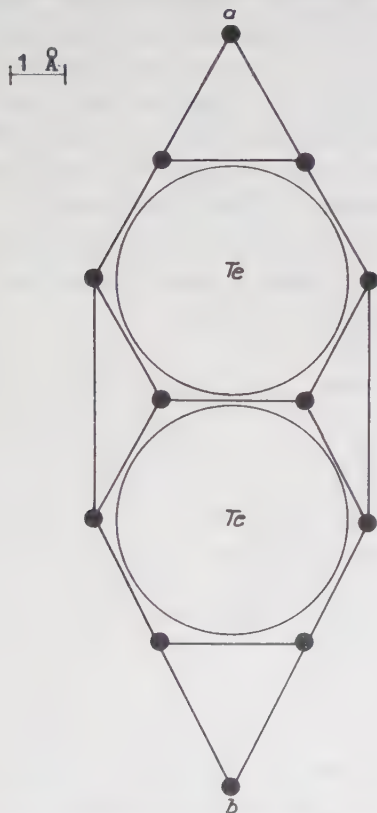
was bei der 24zähligen Punktlage 24 g mm nicht der Fall ist.

Am einfachsten läßt sich die statistische Besetzung von zwei 48zähligen und einer 24zähligen Punktlage, d.h. von insgesamt 120 Gitterplätzen mit nur 32 Silberionen verstehen, wenn man annimmt, daß in der Hochtemperaturmodifikation die Silberionen im Gitter beweglich sind und Platzwechsel eingehen können. Beim Abkühlen nehmen dann diese Ionen Lagen an, die den nächstgelegenen Orten mit einem Potentialminimum entsprechen. Diese Orte lassen sich geometrisch offensichtlich durch die beiden 48zähligen und die 24zählige Punktlage beschreiben. Da 88 von 120 möglichen Gitterplätzen immer unbesetzt sind, kommt den extrem kurzen Ag-Ag Abständen keine besondere physikalische Bedeutung zu. In diesem Zusammenhang ist auch zu berücksichtigen, daß die durch diese Punktlagen beschriebenen Koordinationspolyeder keine Polyeder im üblichen Sinne sind. Sie geben mehr oder weniger das Zufallsbild des Einfrierens der in der Hochtemperaturform beweglichen Silberionen wieder. Derartige Zustände werden auch in anderen silberhaltigen Phasen beobachtet, wie bei  $\text{AgGaTe}_2\text{-II}$  <sup>22</sup>.

Die sehr kurzen Silber-Silber Abstände haben Radien für die Silberionen zur Folge, die um  $0,44 \text{ \AA}$  kleiner sind als der Wert, den die Literatur für lokalisierte Silberionen angibt (Ionenradius nach Goldschmidt). Diese Unstimmigkeit ist auf den besonderen Zustand der Silberionen in  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  zurückzuführen. Sie tritt auch bei anderen kationenleitenden Silberverbindungen auf, wie z.B. in  $\text{AgGaTe}_2\text{-II}$ . Auch in  $\text{AgGaTe}_2\text{-II}$  <sup>22</sup>, in dem das Silber ebenfalls statistisch verteilt ist, beobachtet man für die Silberionen Radien, die erheblich kleiner sind als der in der Literatur angegebene Wert für lokalisierte Silberionen. Bezogen auf den Ionenradius von AHRENS, der dieser Literaturangabe zugrunde liegt, beobachtet man in  $\text{AgGaTe}_2\text{-II}$  eine Radienverkürzung von  $0,34 \text{ \AA}$ .

Die Abbildung 22d zeigt das Netz des Tetraederstumpfes. In der Abbildung 22a sind die Lagen der Ionen a und b durch eine dick ausgezogene Linie miteinander verbunden. Den Ionen a und b entsprechen in der Abbildung 22a die Ionen 11 und 12. Jetzt sind die beiden Dreiecke, die in der Abbildung 22a miteinander verknüpft waren, nach hinten umgekippt; deshalb sind nur zwei Sechsecke zu sehen.

Abbildung 22d zeigt das Netz des Tetraederstumpfes.



Die Zeichnung enthält neben den beiden Tellurionen nur die Silberionen der I 48zähligen Punktlage, da diese dem Netz unmittelbar angehören. Sie sind durch schwarze Kreisflächen ausgedrückt. Die Silberionen sind der Übersichtlichkeit halber nicht maßstabsgetreu eingezeichnet.

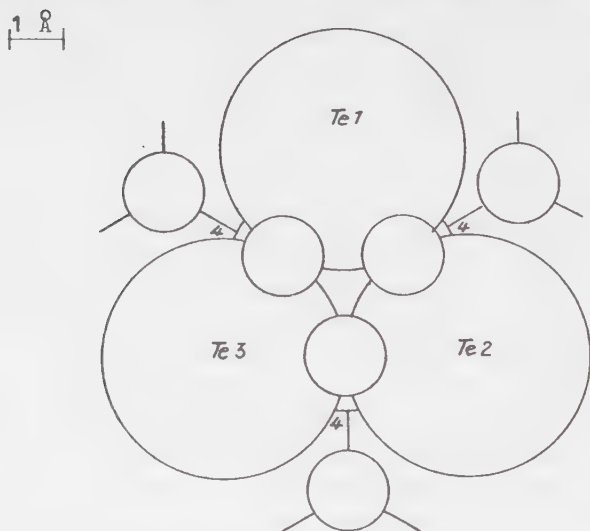
Abbildung 22e zeigt die Tellur-Silberkoordination. Die mit 1, 2, 3 und 4 bezeichneten Tellurionen befinden sich über den Sechseckmittelpunkten der "leeren" Tetraederstümpfe. Die kleinen Kreise stellen die Silberionen dar. Man sieht, wie sich die Silberionen um die Tellurionen verteilen, indem sie fast jede Lücke ausnützen. Eine Lücke bleibt unausgefüllt, nämlich diejenige, die im Schwerpunkt des Tellurtetraeders liegt, wie man aus der Abbildung ersehen kann. Eine Erklärung dafür lautet:

Das Wandern der Silberionen von einem Punkt des Kristalls zum anderen wird, wie schon festgestellt, dadurch ermöglicht, daß zur Beschreibung der Anordnung der Silberionen im Kristall noch eine zweite 48zählige Punktlage und eine 24zählige Punktlage herangezogen werden müssen, welche die Abstände der Silberionen, die sich

auf der I 48zähligen Punktlage aufhalten, erheblich verkürzen. Es gibt nun in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  keine weitere 24zählige oder 48zählige Punktlage mehr und auch keine andere Punktlage, welche den Abstand eines Silberions, das sich in der Lücke, die von den Tellurionen 1, 2, 3 und 4 gebildet wird, aufhält, auf die Größenordnung verkürzt, wie man ihn für die übrigen Silberionen vorfindet. Dadurch ist dann auch keine Wanderung mehr möglich. Wohl aus diesem Grund ist diese Tetraederlücke nicht besetzt.

In Übereinstimmung damit sind die R-Wertrechnungen, die jedesmal, wenn diese Lücke mit einem Silberion besetzt wurde, eine Verschlechterung des R-Wertes brachten.

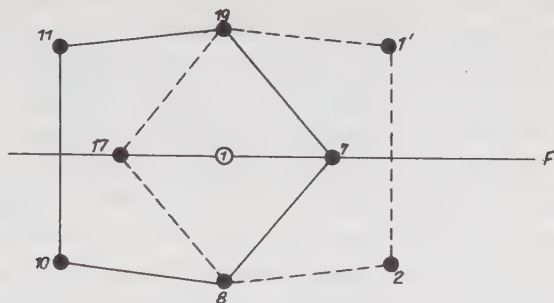
Abb. 22e: Koordination der Tellurionen durch Silberionen



Zum Abschluß der Strukturbeschreibung soll noch auf die Anordnung, welche die Tellurionen zueinander einnehmen, eingegangen werden.

In  $Ag_8GeTe_6$  sitzt jedes Tellurion über einem Fünfeck, das ebenfalls von Tellurionen gebildet wird. Die Seiten des Fünfeckes haben die Längen  $4,79 \text{ Å}$  (dreimal) und  $4,01 \text{ Å}$ . Die Flächendiagonale der Zelle halbiert die  $4,01 \text{ Å}$  lange Seite und geht zugleich durch das Tellurion Nr. 7 (Abb. 22 f).

Abbildung 22 f zeigt zwei sich überschneidende Fünfecke, die das Tellurion Nr. 1, auf das sich die Beschreibung bezieht, umgeben.



Die Nummern geben die Tellurionen an, welche das Fünfeck bilden. Die waagrechte Linie F stellt die Flächendiagonale der Zelle dar. Die schwarzen Kreisflächen bringen die Tellurionen zum Ausdruck, die der besseren Übersicht wegen nicht maßstabsgetreu gezeichnet wurden; die gestrichelten Linien zwischen 8, 17 und 19 sollen andeuten, daß das Tellurion Nr. 17 unterhalb der Fläche, welche von den Tellurionen Nr. 7, 8, 10, 11 und 19 gebildet wird, liegt.

Das Tellurion Nr. 1, das über dem Fünfeck, das von den Tellurionen Nr. 7, 8, 10, 11 und 19 gebildet wird, liegt, hat gegenüber den Tellurionen dieses Fünfeckes folgende Abstände: dreimal  $4,77 \text{ \AA}$  und zweimal  $4,99 \text{ \AA}$ . Bei genauerer Betrachtung des Modells sieht man jedoch, daß dieses Tellurion nicht nur über einem, sondern über zwei Fünfecken angeordnet ist. Dieses zweite Fünfeck fällt dann ins Auge, wenn man entlang der Flächendiagonale, aber zur ursprünglichen Betrachtung in entgegengesetzter Richtung blickt. Diese beiden Fünfecke haben zwei Tellurionen (in der Zeichnung Nr. 8 und 19) gemeinsam und überschneiden einander. Dies hat zur Folge, daß das Tellurion Nr. 1 noch zwei weitere Abstände von  $4,77 \text{ \AA}$  zu den Tellurionen 1' und 2 ausbildet; diese beiden Tellurionen Nr. 1' und 2 entsprechen in dem anderen Fünfeck den Tellurionen Nr. 10 und 11.

Die gleiche Anordnung - jedoch um  $90^\circ$  verdreht und mit dem Unterschied, daß das Tellurion unterhalb der beiden Fünfecke liegt - beobachtet man, wenn man in Richtung der zweiten Flächendiagonale

das Modell betrachtet. Somit kann man für die Koordination der Tellurionen durch die Tellurionen folgendes aussagen:

Jedes Tellurion ist oben und unten von je zwei Fünfecken in der beschriebenen Weise umgeben und gleichzeitig Bestandteil mindestens eines Fünfeckes. Auf diese Weise ist es von 10 Tellurionen im Abstand von  $4,77 \text{ \AA}$  umgeben. Dazu kommen noch zwei weitere Tellurionen, die hier in der Zeichnung nicht eingetragen sind, da sie über den oberen Fünfecken angeordnet sind und die ebenfalls einen Abstand von  $4,77 \text{ \AA}$  zu dem Tellurion Nr. 1 haben, so daß jedes Tellurion 12 nächste Nachbarn mit einem Abstand von  $4,77 \text{ \AA}$  hat. Daran schließen sich vier weitere Tellurionen in einem etwas größeren Abstand von  $4,99 \text{ \AA}$  an. Es ergibt sich somit, wenn man diese vier Tellurionen noch in die Koordination mit einbezieht, die Koordinationszahl 16.

Tabelle 45c gibt die Atomabstände zwischen dem Tellurion Nr. 1 und den Tellurionen der beiden Fünfecke an.

| Nummern der Tellurionen, deren Abstand angegeben wird | Atomabstand        |
|-------------------------------------------------------|--------------------|
| 1 - 7                                                 | $4,77 \text{ \AA}$ |
| 1 - 8                                                 | $4,99 \text{ \AA}$ |
| 1 - 10                                                | $4,77 \text{ \AA}$ |
| 1 - 11                                                | $4,77 \text{ \AA}$ |
| 1 - 19                                                | $4,99 \text{ \AA}$ |
| 1 - 1'                                                | $4,77 \text{ \AA}$ |
| 1 - 2                                                 | $4,77 \text{ \AA}$ |
| 1 - 17                                                | $4,77 \text{ \AA}$ |

Tabelle 45d gibt die Abstände der Tellurionen in den Fünfecken an.

| Nummern der Tellurionen | Atomabstand |
|-------------------------|-------------|
| 7 - 8                   | 4,79 Å      |
| 8 - 10                  | 4,79 Å      |
| 10 - 11                 | 4,01 Å      |
| 11 - 19                 | 4,79 Å      |
| 19 - 7                  | 4,79 Å      |
| 19 - 1'                 | 4,79 Å      |
| 1' - 2                  | 4,01 Å      |
| 2 - 8                   | 4,79 Å      |
| 8 - 17                  | 4,79 Å      |
| 17 - 19                 | 4,79 Å      |

In dieser Verbindung wurde offenbar ein neuer Strukturtyp gefunden, der eine günstige Anordnungsmöglichkeit für kationenreiche ternäre Chalkogenide darstellt. Es ist zu erwarten, daß die übrigen Verbindungen  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  zumindest verwandte Bauprinzipien haben. Der besondere Zustand des Silbers in diesen Verbindungen läßt eine verhältnismäßig einfache Deutung der zahlreichen beobachteten Hoch- Tieftemperaturumwandlungen dieser Verbindungsklasse zu. Man kann annehmen, daß bei tiefen Temperaturen oder beim Übergang von Tellur zu Selen und Schwefel die Silberionen nicht mehr völlig statistisch über die Tetraederplätze verteilt, sondern teilweise oder ganz auf festen Plätzen eingefroren sind.

Damit wird zugleich die Frage aufgeworfen, ob die gefundene Anordnung des Tellurs durch die besonderen Eigenschaften des Silbers bedingt ist. Ein Hinweis in dieser Richtung besteht darin, daß die entsprechenden Kupferverbindungen wesentlich schwieriger als die Silberverbindungen darzustellen sind und - soweit bekannt - andere Gitter ausbilden.

### 3. Untersuchung der Hochtemperaturphase von $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$

#### 3.1. Darstellung und Charakterisierung

Die Hochtemperaturphase von  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  wurde zum ersten Mal von Ouri GOROCHOV<sup>1</sup> beschrieben. Danach ist sie oberhalb  $83^\circ\text{C}$  beständig. GOROCHOV bestimmte das Kristallsystem mit Hilfe einer Diffraktometeraufnahme bei  $200^\circ\text{C}$ . Das Kristallsystem wird als kubisch flächenzentriert mit einer Gitterkonstante von  $a = 11,12 \text{ \AA}$  bei  $200^\circ\text{C}$  angegeben.

Damit sind die Literaturangaben erschöpft.

Aufgrund der d-Werttabelle, welche die Literaturangabe enthält, ist die Aussage, es handle sich um ein kubisch flächenzentriertes Gitter, gerechtfertigt. Betrachtet man jedoch das Diffraktometerdiagramm der Veröffentlichung, das bei  $200^\circ\text{C}$  aufgenommen wurde, so fallen zwei Reflexe auf, die nicht indiziert wurden, weil sie die Flächenzentrierung aufheben. Der erste Reflex, der deutlich zu sehen ist, liegt zwischen den Reflexen (331) und (422). Der zweite nicht indizierte Reflex ist schwächer als der erste und tritt zwischen den Reflexen (331, 511) und (440) auf. Diese beiden Reflexe ließen Zweifel an der Richtigkeit der Literaturangabe aufkommen und gaben Anlaß, sich mit dieser Phase zu beschäftigen.

Zu diesem Zweck wurde ein Teil der Ausgangssubstanz pulverisiert und in ein Quarzröhrchen ( $0,5 \text{ mm } \varnothing$ ) gegeben. Das Quarzröhrchen wurde unter Vakuum zugeschmolzen, in einer Hochtemperaturkammer auf  $200^\circ\text{C}$  erhitzt und 12 Stunden lang mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung bestrahlt. Tabelle A 46 führt die Ergebnisse der Hochtemperaturaufnahme auf.

Die Auswertung der Hochtemperaturpulveraufnahme ergab, daß sich alle Linien kubisch flächenzentriert indizieren ließen. Der Mittelwert der Gitterkonstante betrug  $11,056 \text{ \AA}$ . Mit diesem Mittelwert wurden alle  $\sin^2\psi$  Werte berechnet.

Alle Linien des Filmes wurden mit dem Koinzidenzmaßstab ausgemessen. Dennoch sind die Werte der Gitterkonstante, die sich aus den einzelnen Linien ausrechnen, mit einem erheblich größeren Fehler behaftet als diejenigen Werte der Gitterkonstante, die

man aus den Debye-Scherrereraufnahmen erhält. Diese Abweichungen haben ihre Ursache darin, daß der Kammerradius der Hochtemperaturkammer nicht so genau wie bei den Debye-Scherrererkammern definiert ist. Daher wurden nur die ersten 15 Reflexe zur Ermittlung des Mittelwertes der Gitterkonstante herangezogen, und mit diesem Mittelwert wurden alle  $\sin^2\psi$  Werte berechnet. Wie erwartet, sind die ersten beiden  $\sin^2\psi$  Werte zu klein ausgerechnet worden und diejenigen Reflexe, die nach dem Reflex Nr. 15 folgen, bekommen zu große  $\sin^2\psi$  Werte. Diese Werte erklären sich, wie schon erwähnt, durch die größere Ungenauigkeit der Hochtemperaturkammer. Die Intensitäten wurden mit dem Graukeil bestimmt.

Die auf  $\psi = 90^\circ$  extrapolierte Gitterkonstante ergab den Wert  $a = 11,148 \pm 0,015 \text{ \AA}$ . Die beiden Reflexe, die in der Literaturangabe die kubische Flächenzentrierung aufheben, kommen auf den eigenen Hochtemperaturaufnahmen nicht vor. Sie kommen offensichtlich durch eine Verunreinigung des von GOROCHOV untersuchten Präparates zustande. Ein weiterer Beweis für die kubische Flächenzentrierung ergab sich aus dem seltenen Umstand, daß bei der Untersuchung eines Kristalles der Niedertemperaturphase ein Kristall gefunden wurde, der zugleich auch die Hochtemperaturphase enthielt. Die Seltenheit besteht darin, daß die Hochtemperaturphase ungefähr  $60^\circ$  unterhalb ihres Umwandlungspunktes in Kontakt mit der stabileren Phase vorkommt, und daß die beiden Phasen, auf die genauer noch in Kapitel 4.2.2.5. eingegangen wird, eine ganz bestimmte Anordnung zueinander haben.

Die Umzeichnung der Weissenbergreflexe ergab ein reziprokes Gitter, das in der Abbildung 23 zu sehen ist. Es legt den Schluß nahe, daß die Achsen der Hochtemperaturphase parallel zu den Achsen der Niedertemperaturphase angeordnet sind. Die genaue Orientierung der beiden Phasen zueinander wird in Kapitel 4.2.2.5. erklärt.

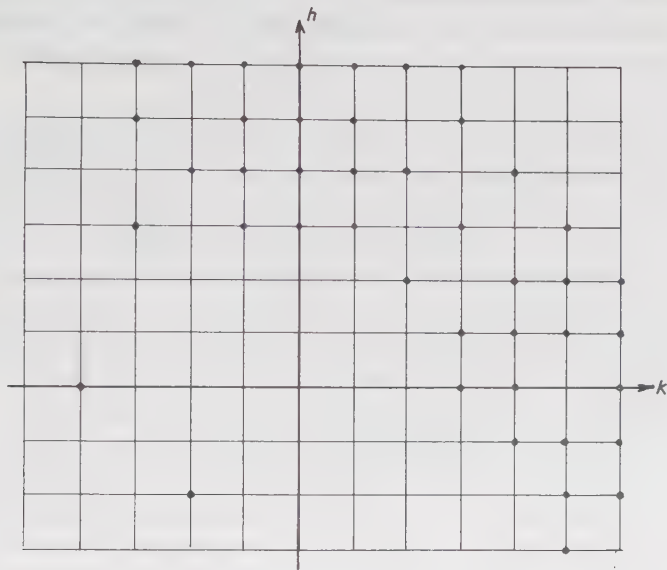
Wegen Reflexaufspaltungen und stark unregelmäßigen Reflexformen eignen sich die Einkristallreflexe der  $(hk0)$ -Projektion der Hochtemperaturphase nicht zu Intensitätsrechnungen. Aus diesem Grund sah man auch davon ab, höhere Schichtlinien aufzunehmen.

### 3.2. Versuche, die Hochtemperaturphase in reiner Form als Pulver zu stabilisieren

Da ein Kristall die Hochtemperaturphase neben der Niedertemperaturphase aufwies, lag der Gedanke nahe, daß man vielleicht die Hochtemperaturphase durch Abschrecken auf Zimmertemperatur stabilisieren könne. Zu diesem Zweck wurde ein Brocken der Ausgangssubstanz pulverisiert und in ein Quarzröhrchen (0,5 mm  $\varnothing$ ) gegeben. Das evakuierte Quarzröhrchen wurde unter Vakuum zugeschmolzen. Man temperte fast sechs Tage bei 200°C, um sicher sein zu können, daß eine vollständige Umwandlung der Niedertemperaturphase in die Hochtemperaturphase stattfand. Danach schreckte man das 200°C heiße Quarzröhrchen schnell auf die Temperatur des kalten Leitungswassers ab. Die anschließend aufgenommene Debye-Scherreraufnahme zeigte jedoch wieder die Niedertemperaturphase.

Nachdem dieser Versuch fehlgeschlagen war, wurde er noch einmal mit etwas geänderten Bedingungen wiederholt. Diesmal wurde die Substanz 139 Stunden bei 200°C und 24 Stunden bei 300°C getempert. Anschließend tauchte man sie schnell in kaltes Wasser und nahm sofort eine Debye-Scherreraufnahme auf. Die Auswertung dieses Filmes ergab, daß es auch diesmal nicht gelang, die Hochtemperaturphase durch Abschrecken in reiner Form zu erhalten. Es gelang nur, sie in geringer Menge, ungefähr 5 %, nachzuweisen. Nachdem man auch keinen Erfolg damit hatte, die Hochtemperaturphase in einem Einkristall (siehe dazu Kapitel 4.2.2.2.) in reiner Form zu stabilisieren, nahm man mit den Intensitäten der Hochtemperaturpulveraufnahme die Lösung der Struktur in Angriff.

Abbildung 23 zeigt das reziproke Gitter der Hochtemperaturphase von  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ , die in einem Einkristall vorkommt.



Die Auswertung des reziproken Gitters erfolgte in der gleichen Weise wie bei  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  in Kapitel 2.3. beschrieben. Als Gitterkonstante ergab sich  $a = 11,11 \text{ \AA}$ . Die Indizierung bewies, daß eine kubisch flächenzentrierte (hk0)-Projektion vorlag.

### 3.3. Strukturrechnungen der Hochtemperaturphase von $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$

Da zu diesem Zeitpunkt die Strukturermittlung von  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  noch von der berechtigten Annahme ausging, daß das Kristallsystem kubisch flächenzentriert sei, konnte man aufgrund von Analogieschlüssen voraussetzen, es handle sich bei der Hochtemperaturphase um eine zu  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  isotype Verbindung.

Da die Gitterkonstante der Hochtemperaturphase nur um  $0,42 \text{ \AA}$  kleiner ist als diejenige von  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  und auch die Dichte von  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  der Niedertemperaturphase nur um  $8,4 \%$  kleiner ist als diejenige von  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ , dürfte sich für die Anzahl  $z$  der Formeleinheiten in der Elementarzelle wieder vier errechnen. Da die Hochtemperaturphase von  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  den gleichen Formeltyp, gleiches  $z$ , das gleiche Kristallsystem, den gleichen Bravaisgittertyp mit den gleichen Auslöschungsgesetzen und noch dazu fast gleiche Gitterkonstanten wie  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  besitzt, lag es nahe, anzunehmen, daß beide Verbindungen auch den gleichen Aufbau haben. Daher wurden für die Strukturrechnungen von vornherein die gleiche Raumgruppe, die gleichen Punktlagen, Parameter und Besetzungsfaktoren wie bei  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  herangezogen. Die einzigen Unterschiede bestanden nur darin, daß das Germanium durch Zinn und das Tellur durch Selen ersetzt wurden.

Folgende Strukturvorschläge wurden durchgerechnet:

- 1) Selen besetzte in der Raumgruppe  $F \bar{4} 3 m$  die 16zählige Punktlage  $16 e \bar{4} 3 m$  mit  $x = 0,125$ , ferner noch  $4 d \bar{4} 3 m$  und  $4 b \bar{4} 3 m$ .

Zinn besetzte  $4a \bar{4} 3 m$ .

Das Silber verteilte sich auf die beiden 48zähligen Punktlagen mit den Koordinaten  $x_{\text{I}} = 0,170$ ;  $z_{\text{I}} = 0,490$  und dem Besetzungsfaktor  $0,250$ ,  $x_{\text{II}} = 0,570$ ;  $z_{\text{II}} = 0,700$  mit dem Besetzungsfaktor  $0,333$ , und auf die 24zählige Punktlage mit  $z = 0,500$  und dem Besetzungsfaktor  $0,166$ .

Ergebnis:  $R = 0,388$

- 2) Da die Parameter einfach vom Modell des  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  auf die Hochtemperaturphase von  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  übertragen wurden, bedürfen die Parameter noch der Verfeinerung.

- a) Zunächst wurden die Parameter der beiden 48zähligen Punktlagen in Schritten von 0,005 Einheiten verändert.

Die Minimumskordinaten lauteten:

I 48zählige Punktlage:  $x = 0,185$ ;  $z = 0,490$ ;

II 48zählige Punktlage:  $x = 0,570$ ;  $z = 0,700$ .

Das R-Wertminimum belief sich auf 0,338.

- b) Nach der Verfeinerung der Parameter der beiden 48zähligen Punktlagen wandte man sich den Besetzungsfaktoren zu, deren Veränderung innerhalb eines weiten Bereiches untersucht wurde. Dabei ging man so vor, daß man von einer Punktlage ein Silberion herunternahm und dieses Silberion in einem bestimmten Verhältnis, das ebenfalls starken Veränderungen unterlag, auf die anderen Punktlagen aufteilte. Als Ausgangsbesetzungsfaktoren dienten die Besetzungsfaktoren der Rechnung 1).

Tabelle 47 zeigt Punktlagen, Besetzungsfaktoren, Teilungsverhältnis und das R-Wertminimum jeder einzelnen Teilrechnung. Die Punktlagen, zwischen denen das Silberion aufgeteilt wurde, sind in runde Klammern gesetzt.

| II 48 | I 48  | 24    | (I 48:24) | (II 48:24) | R-Wert-<br>minimum |
|-------|-------|-------|-----------|------------|--------------------|
| 0,356 | 0,310 | -     | -         | -          | 0,470              |
| 0,266 | 0,266 | 0,266 | -         | -          | 0,342              |
| 0,272 | 0,322 | 0,161 | 4 : 1     | -          | 0,345              |
| 0,292 | 0,283 | 0,189 | 3 : 1     | -          | 0,338              |
| 0,293 | 0,248 | 0,258 | 2 : 1     | -          | <u>0,336</u>       |
| 0,335 | 0,171 | 0,331 | 1 : 1     | -          | 0,382              |
| 0,191 | 0,293 | 0,373 | -         | 1 : 1      | 0,409              |
| 0,262 | 0,272 | 0,271 | -         | 2 : 1      | 0,344              |
| 0,309 | 0,251 | 0,211 | -         | 3 : 1      | 0,337              |
| 0,322 | 0,272 | 0,161 | -         | 4 : 1      | 0,347              |
| 0,283 | 0,283 | 0,180 | -         | -          | 0,338              |

Ergebnis: Die Tabelle zeigt, daß - wie bei  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  - die beiden 48zähligen Punktlagen allein zur Beschreibung nicht ausreichen und daß daher die 24zählige Punktlage unbedingt heran-

gezogen werden muß. Desgleichen erweist sich auch hier die statistische Gleichverteilung der Silberionen über alle Punktlagen als nicht zutreffend. Selbst eine Gleichverteilung zwischen zwei Punktlagen, wie z.B. der I 48- und der II 48zähligen Punktlage zieht eine Verschlechterung des R-Wertes nach sich, so daß man daraus den Schluß ziehen muß, daß beide Punktlagen ungleichwertig besetzt sind.

- 3) Nach der Veränderung der Besetzungsfaktoren wurden noch einmal die Parameter, diesmal in Schritten von 0,001 Einheiten mit den Besetzungsfaktoren des tiefsten R-Wertminimums von 0,336 verändert.

Die Minimumsparameter für die einzelnen Punktlagen sind in der Tabelle 48 zusammengefaßt.

|                                  |
|----------------------------------|
| I 48: $x = 0,178$ ; $z = 0,494$  |
| II 48: $x = 0,567$ ; $z = 0,699$ |
| 24: $z = 0,520$ ;                |
| 16: $x = 0,129$ ;                |
| R = 0,309                        |

Die Veränderung des z-Parameters der 24zähligen Punktlage brachte ebenso wie bei  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  ein sehr breites Minimum zum Vorschein. Um ausschließen zu können, daß bei diesem R-Wert die Absorption eine Rolle spielt, wurde eine Absorptionskorrektur für pulverförmige Proben gerechnet. Hierbei wurde vom Programm  $u \cdot r$  in Schritten von 0,1 verändert und zu jedem  $u \cdot r$  der R-Wert ermittelt.

Das Ergebnis war, daß das R-Wertminimum bei  $u \cdot r = 0$  lag, daß also formal keine Absorption vorlag.

- 4) Das Überraschende Ergebnis der Absorptionskorrektur veranlaßte eine erneute Prüfung der Intensitäten. Dabei fiel auf, daß man für die nicht beobachteten Reflexe stets den Wert 0,5 eingegeben hatte, da auf dem Graukeil der schwächsten Intensität der

Wert 1 zugewiesen war. Dieser Wert ist für die nicht beobachteten Reflexe jedoch zu klein, da die Untergrundschwärzung bereits so stark war, daß der schwächste gerade noch sichtbare Reflex die Intensität 4 bekam. Aus diesem Grund wurden alle Reflexe noch einmal gemessen. Die nicht beobachteten Werte erhielten jetzt den Wert 2. Dies ist berechtigt, da die Untergrundschwärzung stärker ist als die Intensität 1 auf dem Graukeil.

Mit diesen neuen Intensitäten sank der R-Wert für  $z = 0,502$  der 24zähligen Punktlage und  $x = 0,129$  der 16zähligen Punktlage - alle anderen Punktlagen einschließlich ihrer Besetzungsfaktoren blieben unverändert - auf 0,233. Zum Vergleich sei noch angeführt, daß der R-Wert für  $x_{Se} = 0,125$  auf 0,242 ansteigt. Dies bedeutet, daß man sich schon im Minimum befindet. Ein Vergleich mit den gemessenen und berechneten Intensitäten der vorausgegangenen Rechnung, bei der also die ersten Intensitäten verwendet wurden, zeigte, daß die Intensitäten in dieser Rechnung den gleichen Gang aufwiesen wie bei der vorausgegangenen Rechnung (= Nr. 3). Dies bedeutet, daß durch die neue Ausmessung der Intensitäten und insbesondere durch die Anhebung der nicht beobachteten Intensitäten keine Verfälschung erfolgte. Die zu niedrige Einstufung der nicht beobachteten Reflexe ist auch der Grund dafür, warum man bei der Veränderung des Parameters der 24zähligen Punktlage ein sehr breites Minimum und den um 0,020 größeren Parameter fand. Aus diesem Grund legte man für die weiteren Rechnungen für die 24zählige Punktlage den Wert  $z = 0,502$  zugrunde.

Betrachtet man die gemessenen und berechneten Intensitäten, so fällt auf, daß Reflexe mit bestimmten Indizes immer zu schwach ausgerechnet werden. Es sind dies die folgenden Reflexe: (440), (600/442), (620), (533), (800). Dies verstärkte die Annahme, daß das Anionengitter schon als richtig angesehen werden konnte, daß die Kationen aber eine kubisch dichteste Kugelpackung bilden, wie dies die Anionen im Spinellgitter tun. Es wurden daher die analogen Überlegungen, wie sie schon bei  $Ag_8GeTe_6$  in Kapitel 2.3. erörtert wurden, auch auf  $Ag_8SnSe_6$  angewandt. Auch die Parameter für die Spinellpunktlagen waren die gleichen wie bei  $Ag_8GeTe_6$ .

- a) Zunächst wurde geprüft, ob ein Teilgitter des Antispinells allein zur Beschreibung der Kationenverteilung ausreicht. Zu diesem Zweck wurde die 16zählige Punktlage mit  $x = \frac{3}{8}$  mit 3 Silberionen besetzt. Daher blieben für die 24zählige Punktlage 5, für die I 48zählige Punktlage 11, für die II 48zählige Punktlage 13 Silberionen übrig. Als Parameter wurden für die beiden 48zähligen Punktlagen wieder die Minimumsparameter eingesetzt, und für die 24zählige Punktlage kam  $z = 0,500$  zur Anwendung.

Ergebnis: Bei dieser Rechnung wird eine sehr gute Angleichung des berechneten Reflexes (440) an den gemessenen beobachtet. Jedoch macht ein R-Wert von 0,318 diese Verbesserung zunichte.

- b) In dieser Rechnung wurde nun das ganze Antispinellgitter aufgebaut: Die Silberionen besetzen zusätzlich noch die beiden 16zähligen Punktlagen mit  $x = \frac{7}{8}$  und  $x = \frac{3}{8}$ . Die Parameter der beiden 48zähligen Punktlagen und der 24zähligen Punktlage sind die gleichen wie bei der Rechnung 4a.

Tabelle 49 zeigt die Ergebnisse, die man bei verschiedenen starken Besetzungen der beiden 16zähligen Punktlagen erhielt.

|         | Punktlagen                           |       |       |      | R-Wert |
|---------|--------------------------------------|-------|-------|------|--------|
|         | 2x16                                 | I 48  | II 48 | 24   |        |
| Anzahl  | gleichmäßige statistische Verteilung |       |       |      | 0,384  |
| der     | 3                                    | 11    | 13    | 5    | 0,265  |
| Silber- | 2                                    | 11,5  | 13,5  | 5    | 0,257  |
| ionen   | 1                                    | 11,66 | 13,67 | 5,67 | 0,240  |

Zusammenfassung: Wie man der Tabelle entnimmt, fällt der R-Wert mit abnehmender Anzahl der Silberionen auf den beiden 16zähligen Punktlagen. Dies bedeutet, daß ein Antispinellanteil nicht am Aufbau der Hochtemperaturphase von  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  beteiligt ist. Hervorhebenswert ist in diesem Zusammenhang auch noch die Tatsache, daß eine statistische Gleichverteilung der Silberionen über alle Punktlagen stets den R-Wert erhöht. Dies ist

genau das, was man auch bei  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  beobachtet und was für einen sehr ähnlichen, wenn nicht sogar gleichen Aufbau der beiden Verbindungen spricht.

- 5) Da auch bei  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  zur Füllung der Tetraederlücken mehrmals die beiden 16zähligen Punktlagen mit  $x = \frac{3}{8}$  und  $x = \frac{5}{8}$  herangezogen wurden (siehe unter anderem Kapitel 2.2.), prüfte man, ob bei  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  diese Lücken besetzt sind.
- a) In dieser Teilrechnung wurden für die Silberionen die beiden 48zähligen Punktlagen mit den Minimumparametern und die 24zählige Punktlage mit  $x = 0,500$  verwendet. Auf die 16zählige Punktlage mit  $x = \frac{5}{8}$  wurden zwei Silberionen, auf die 24zählige Punktlage sechs, auf die I 48zählige Punktlage 11 und auf die II 48zählige Punktlage 13 Silberionen gesetzt. Der Selenparameter betrug 0,125.  
Ergebnis:  $R = 0,298$ .  
Somit scheidet auch diese Kationenverteilung aus.
- b) Nachdem die Möglichkeit, daß nur die 16zählige Punktlage mit  $x = \frac{3}{8}$  allein zusätzlich besetzt ist, schon ausgeschlossen werden konnte, wurde zum Abschluß dieser Rechnungen noch der Fall geprüft, ob nicht beide 16zählige Punktlagen mit  $x = \frac{3}{8}$  und  $x = \frac{5}{8}$  mit einer geringen Anzahl von Silberionen am Aufbau beteiligt sind. Die Parameter der einzelnen Punktlagen blieben gegenüber der Rechnung 5a unverändert. Auf den beiden 16zähligen Punktlagen befanden sich vier Silberionen, auf der II 48zähligen Punktlage 12, auf der 24zähligen Punktlage fünf und auf der I 48zähligen Punktlage 11 Silberionen.  
Ergebnis: Obwohl in diesem Fall der berechnete Reflex (440) fast gleich groß wie der gemessene ist, erhöhte sich der R-Wert auf 0,288, so daß man auch diese Möglichkeit ausschließen kann.

In Anbetracht der Tatsachen, daß einerseits die Hochtemperaturphase keine so guten Intensitäten liefert wie eine Guinieraufnahme und andererseits nur eine verhältnismäßig geringe Anzahl von Reflexen zur Verfügung stand, hat es keinen Sinn, wenn die Parameter noch weiter verfeinert würden als dies bereits geschah. Denn angesichts der im Vergleich zur Reflexzahl sehr großen Para-

meteranzahl würde eine solche Verfeinerung, selbst wenn sie scharfe Minima lieferte, keine überzeugende Aussagen über Bindungsabstände zu machen gestatten. Da für die Strukturbestimmung nur eine Hochtemperaturpulveraufnahme zur Verfügung stand (siehe dazu Pulverdiagramm Tabelle A 46), konnten auch keine Patterson- und Fouriersynthesen gerechnet werden.

Die Reflexe des Einkristalls, der zusammen mit der Niedertemperaturphase bei Zimmertemperatur vorkam, waren unbrauchbar, da sie aufgespalten waren und zusätzlich eine sehr unregelmäßige Gestalt aufwiesen. Ein weiterer Grund, warum sie als Arbeitsunterlage ausschieden, ist, daß sie bei Zimmertemperatur entstanden, während die Hochtemperaturaufnahme bei 200°C aufgenommen wurde. Es ist sehr fraglich, ob die Kationenverteilung in Hinblick auf die Besetzungsfaktoren in der bei Zimmertemperatur durch die Niedertemperaturphase stabilisierte Hochtemperaturphase die gleiche ist, wie bei der bei 200°C allein vorliegenden Hochtemperaturphase.

Eine Hochtemperaturfilmaufnahme enthält - wie schon erwähnt - breitere Reflexe als eine Guinieraufnahme der gleichen Substanz. Eine Linienverbreiterung bedeutet aber immer, daß sich die Reflexe ungenauer messen lassen. Angesichts dieses nicht zu beseitigenden Nachteils wird man nicht zögern, den R-Wert von 0,233 als durchaus befriedigend anzusehen.

In Anbetracht der Tatsache, daß es sich bei der Hochtemperaturphase von  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  um das gleiche Kristallsystem mit noch dazu fast gleichen Achsen, dem gleichen Bravaisgittertyp mit den gleichen Auslöschungen wie bei  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  handelt, liegt der Schluß nahe, daß beide Verbindungen den gleichen Aufbau haben. Diese Schlußfolgerung wird noch dadurch gestützt, daß sich die Hochtemperaturphase in strukturellen Einzelheiten ebenso verhält wie  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ . So erweist sich die statistische Gleichverteilung der Silberionen über alle Punktlagen stets als unzutreffend, und es weichen die gleichen Reflexe wie bei  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  von den gemessenen stärker ab. Diese Reflexe waren es nämlich, die in beiden Fällen zu der Vermutung Anlaß gaben, es könnte am Aufbau noch ein Antispinellgitter beteiligt sein. Die Übertragung der gleichen Punktlagen in der gleichen Raumgruppe mit fast gleichen Parametern und

Besetzungsfaktoren führt zu dem guten R-Wert von 0,233. Dies bedeutet, daß man sich in der Strukturbeschreibung von  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  (siehe dazu Kap. 2.5.9.) nur das Germanium durch Zinn und das Tellur durch Selen ersetzt zu denken braucht, um die Strukturbeschreibung der Hochtemperaturphase zu bekommen. Aus diesem Grund ist es überflüssig, an dieser Stelle auf die Struktur von der Hochtemperaturphase von  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  einzugehen.

Tabelle 50 gibt die kristallographischen Daten der Hochtemperaturphase von  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  wieder.

|                                               |                                                                                                                                                                                 |
|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kristallsystem:                               | kubisch                                                                                                                                                                         |
| Raumgruppe:                                   | $F\bar{4}3m \sim T_d^2$                                                                                                                                                         |
| Achse:                                        | $a = 11,148 \pm 0,015 \text{ \AA}$                                                                                                                                              |
| Volumen:                                      | $V = 1385,4 \text{ \AA}^3$                                                                                                                                                      |
| Anzahl der Formeleinheiten/<br>Elementarzelle | $z = 4$                                                                                                                                                                         |
| Dichte:                                       | $\rho = 6,91 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ (bei $25^\circ\text{C}$ )                                                                                                            |
| Punktlagen:                                   |                                                                                                                                                                                 |
| Sn:                                           | 4 Sn in 4 a                                                                                                                                                                     |
| Se:                                           | 4 Se in 4 b<br>4 Se in 4 d<br>16 Se in 16 e<br>mit $x = 0,129$                                                                                                                  |
| Ag:                                           | 11,9 Ag statistisch in<br>48 h mit $x = 0,178$ ; $z = 0,494$<br>14,0 Ag statistisch in<br>48 h mit $x = 0,567$ ; $z = 0,699$ ;<br>6,2 Ag statistisch in<br>24 g mit $x = 0,502$ |
| R-Wert:                                       | 0,233                                                                                                                                                                           |

#### 4. Bestimmung des Kristallsystems der Niedertemperaturphase von $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$

##### 4.1. Darstellung der Verbindung

Nach GOROCHOV<sup>1</sup> besitzt  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  einen inkongruenten Schmelzpunkt bei  $735^\circ\text{C}$  und einen Phasenumwandlungspunkt bei  $83^\circ\text{C}$ . Um diese Verbindung herzustellen, wurde laut Literaturvorschrift wie folgt verfahren:

Die gepulverten oder gekörnten Ausgangselemente wurden nacheinander auf  $\pm 0,1$  mg genau in ein Quarzrohr eingewogen. Dieses Quarzrohr wurde mit Argon gefüllt und mit einem Knallgasgebläse verengt. Danach legte man Ölpumpenvakuum an und schmolz das Rohr zu. Die Quarzampulle erhitze man innerhalb von drei Tagen langsam auf eine Temperatur, die um  $50^\circ\text{C}$  höher lag als die Schmelztemperatur der Verbindung. Anschließend wurde die Temperatur zwei Tage lang konstant gehalten. Danach temperte man, obwohl dies die Literaturangaben nicht verlangen, noch einen Tag bei ca.  $700^\circ\text{C}$ .

Da bei der Herstellung die Substanz pulverförmig anfiel, konnten nur Debye-Scherreraufnahmen gemacht werden. Parallel zu den Bemühungen, das Kristallsystem der Niedertemperaturphase von  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  zu ermitteln, wurden gleichzeitig Versuche unternommen, die die Herstellung von Einkristallen zum Ziele hatten. Diese Versuche waren jedoch erst geraume Zeit nach der Auswertung der Debye-Scherreraufnahmen erfolgreich. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sollen schon hier die Bedingungen angegeben werden, unter denen es gelang, Einkristalle zu züchten. Um Einkristalle zu bekommen, wurde der Regulus, der bei der Herstellung anfiel, pulverisiert und in ein Quarzrohr gegeben. Die Luft im Quarzrohr wurde gegen Argon ausgetauscht, das Quarzrohr wurde verengt und unter Ölpumpenvakuum zugeschmolzen. Innerhalb von drei Tagen erhöhte man die Temperatur auf  $620^\circ\text{C}$  und temperte die Substanz 30 Tage bei  $640^\circ\text{C}$ . Danach ließ man die Substanz im Simon Müller Ofen, in dem die Substanz auch getempert wurde, langsam abkühlen.

#### 4.2. Röntgenographische Untersuchungen von $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$

HAHN und Mitarbeiter<sup>1a</sup> geben für die Niedertemperaturphase, die unterhalb  $83^\circ\text{C}$  beständig ist, das kubische Kristallsystem an mit  $a = 10,96 \text{ \AA}$ . Als wahrscheinliche Raumgruppe wird  $P 4_232 - O^2$  genannt. GOROCHOV und Mitarbeiter<sup>1</sup> stellten jedoch eine starke Streuung der Parameterwerte  $a$  fest. Diese Abweichungen veranlaßten sie, Zweifel bezüglich der Natur des Kristallsystems, das HAHN und Mitarbeiter dieser Niedertemperaturphase zuschrieben, zu äußern. Dennoch glaubten sie, daß es zum Zwecke des Vergleichs mit den anderen Verbindungen des Typs  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  ( $M = \text{Si, Ge, Sn}$ ;  $X = \text{S, Se, Te}$ ) gerechtfertigt sei, den kubischen Parameter zu berechnen, d.h. das kubische Kristallsystem zugrunde zu legen. Sie gingen dabei von einer Reihe von Linien aus, für die die Übereinstimmung im kubischen System gut ist und sie fanden  $a = 11,07 \text{ \AA}$ . Diese unterschiedlichen Angaben hinsichtlich der Natur des Kristallsystems waren der Anlaß für die eigene röntgenographische Untersuchung von  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ .

##### 4.2.1. Auswertung der Debye-Scherreraufnahme

Da zunächst keine Einkristalle zur Verfügung standen, wurde das Pulver fein verrieben und in einem Röhrchen von  $0,2 \text{ mm } \varnothing$  in einer Debye-Scherrerkammer 16 Stunden mit  $\text{CuK}\alpha$  Strahlung bestrahlt.

Die Versuche, das Liniendiagramm kubisch mit einer Achse von ungefähr  $11 \text{ \AA}$  zu indizieren, mißlangen. Schwankungen hinsichtlich der Werte der Gitterkonstante, die sich aus den einzelnen Linien errechneten, waren zu groß, als daß man sie noch hätte hinnehmen können. Darüberhinaus beobachtete man noch drei Linien, die in der Literaturangabe nicht vorkommen und von denen diejenige mit dem kleinsten  $d$ -Wert ( $d = 1,9794 \text{ \AA}$ ) eine kubische Indizierung nicht zuläßt.

#### 4.2.2. Untersuchung mit Hilfe von Einkristallaufnahmen

##### 4.2.2.1. Auswertung von Drehkristallaufnahmen

Nachdem es gelungen war, Einkristalle von  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  herzustellen, ging man daran, Einkristallaufnahmen zu machen, um mit ihrer Hilfe das Kristallsystem bestimmen zu können. Zunächst wurde eine Drehkristallaufnahme von einem länglichen Einkristall gemacht.

Als Identitätsabstand ergab sich  $c = 11,26 \text{ \AA}$ . Nachdem sich die Niedertemperaturphase nicht kubisch indizieren ließ, lag es nahe, ein tetragonales Kristallsystem mit geringfügigen Unterschieden hinsichtlich der Achsenlänge anzunehmen. Daher errechnete man den Mittelwert für diejenigen Reflexe, die sich gut kubisch indizieren ließen und fand  $a = b = 11,07 \text{ \AA}$  und setzte für  $c = 11,26 \text{ \AA}$  ein. Mit diesen Werten versuchte man nun, das Pulverdiagramm tetragonal zu indizieren.

Tabelle 51 enthält die Nummern und die dazugehörigen Indizes der Reflexe bei einer tetragonalen Indizierung der Zelle.

| Nr. | hkl            | $\sin^2 \vartheta$ ber. | $\sin^2 \vartheta$ gem. |
|-----|----------------|-------------------------|-------------------------|
| 1   | 220            | 0,0387                  | 0,0391                  |
| 2   | 221            | 0,0435                  | 0,0439                  |
| 3   | 130            | 0,0484                  | 0,0487                  |
| 4   | 131            | 0,0530                  | 0,0533                  |
| 5   | 222            | 0,0574                  | 0,0577                  |
| 6   | 230            | 0,0629                  | 0,0635                  |
| 7   | 321/132        | 0,0676                  | 0,0674                  |
| 8   | 140/041        | 0,0823                  | 0,0826                  |
| 9   | 141            | 0,0869                  | 0,0874                  |
| 10  | 331            | 0,0918                  | 0,0921                  |
| 11  | 042/420        | 0,0961                  | 0,0960                  |
| 12  | 412            | 0,1010                  | 0,1001                  |
| 13  | 332            | 0,1058                  | 0,1071                  |
| 14  | 422            | 0,1155                  | 0,1159                  |
| 15  | 430            | 0,1210                  | 0,1209                  |
| 16  | 510/143<br>431 | 0,1257                  | 0,1255                  |

Fortsetzung der Tab. 51

| Nr. | hkl                | $\sin^2\theta_{\text{ber.}}$ | $\sin^2\theta_{\text{gem.}}$ |
|-----|--------------------|------------------------------|------------------------------|
| 17  | 511                | 0,1305                       | 0,1308                       |
| 18  | 432/502<br>234/423 | 0,1388                       | 0,1388                       |
| 19  | 512/521            | 0,1455                       | 0,1440                       |
| 20  | 404                | 0,1522                       | 0,1519                       |
| 21  | 440                | 0,1549                       | 0,1552                       |
| 22  | 531                | 0,1692                       | 0,1700                       |
| 23  | 533/226            | 0,2066                       | 0,2082                       |
| 24  | 622/245            | 0,2123                       | 0,2125                       |
| 25  | 613/631            | 0,2225                       | 0,2222                       |
| 26  | 662/645<br>283     | 0,3672                       | 0,3680                       |

Ein Vergleich der berechneten mit den gemessenen  $\sin^2\theta$  Werten zeigt, daß der Reflex Nr. 13 einen um 1,3 % zu kleinen  $\sin^2\theta$  Wert aufweist. Geringfügige Veränderungen der Gitterkonstanten nach beiden Richtungen führten lediglich dazu, daß noch mehr Reflexe einen Fehler von größer als einem Prozent aufwiesen. Dies zeigte, daß die vorliegenden Achsen schon bestmöglich gewählt waren. Der Fehler von 1,3 % war jedoch zu groß, als daß er durch Meßfehler und Absorption hätte erklärt werden können. Daher konnte die tetragonale Indizierung als nicht überzeugend angesehen werden. Diese Abweichung veranlaßte nun, daß man vom gleichen Kristall Weissenbergaufnahmen machte.

#### 4.2.2.2. Auswertung von Weissenbergaufnahmen und Versuche, die Phasen rein darzustellen

Vom gleichen Kristall wurde in der gleichen Justierung eine Weissenbergäquatoraufnahme aufgenommen. Die Betrachtung des Filmes ergab nun, daß es Reflexe gibt, die aufgespalten sind, neben solchen, die es nicht sind. Die meisten Achsreflexe sind aufgespalten, nur sieht man bei den Reflexen mit kleinem  $\theta$ , also kleinem h oder k die Aufspaltung nicht mehr, da sie kleiner als die Meßgenauigkeit ist. Die Auswertung des Filmes ergab nun, daß die Reflexe mit ungeradem h oder k und diejenigen Reflexe, bei

denen  $h$  und  $k$  gleichzeitig ungerade sind, niemals aufgespalten sind, wenn man von der  $\alpha_1/\alpha_2$  Aufspaltung absieht, die jedoch in diesem Zusammenhang nicht von Interesse ist. Dagegen beobachtet man bei den meisten Reflexen, bei denen  $h$  und/oder  $k$  gerade sind, Aufspaltung. Diese Aufspaltung rührt nicht von einer Verzwillingung, Fehlordnung oder Überstruktur her, auch nicht von einer schlechten Justierung, sondern hat ihre Ursache darin, daß in dem untersuchten Kristall zwei Phasen vorliegen, nämlich die Niedertemperaturphase und die Hochtemperaturphase. Die Hochtemperaturphase hat demnach Gitterkonstanten, die sich nur sehr wenig von der  $a$ -Achse und der  $b$ -Achse der Niedertemperaturphase unterscheiden. Die Weissenbergaufnahme zeigt ferner zwei Achsen, die miteinander einen Winkel von  $90^\circ$  bilden und eine Spiegelebene, die mit jeder Achse einen Winkel von  $45^\circ$  einschließt. Darüberhinaus beobachtet man nur eine Aufspaltung derjenigen Reflexe, bei denen  $h = 2n$  oder  $k = 2n$  für  $(h00)$  oder  $(0k0)$  und für die  $h = 2n$  und  $k = 2n$  für  $(hk0)$ -Reflexe sind. Dies bedeutet, daß es sich bei der  $(hk0)$ -Projektion um ein flächenzentriertes Gitter handelt. Somit liegt der seltene Fall vor, daß zwei verschiedene Phasen in einem Kristall vorliegen, deren Achsen - wie man aus der Weissenbergaufnahme schließen muß - genau parallel zueinander angeordnet sind und von denen sich mindestens zwei Achsen nur ganz geringfügig voneinander unterscheiden. Auffallend ist auch, daß es sich bei den Phasen um eine Hochtemperaturphase und eine Niedertemperaturphase handelt. Die Hochtemperaturphase, die sich längst hätte umwandeln müssen, wird offensichtlich durch die Niedertemperaturphase stabilisiert, so daß sie auf diese Weise unterhalb ihres Umwandlungspunktes noch nachgewiesen werden kann. Dies bedeutet, daß hier möglicherweise eine Art Topotaxie vorliegt.

Nachdem nun sichergestellt war, daß es sich um zwei Phasen handelte, versuchte man, die beiden Phasen rein darzustellen.

Zweiwöchiges Tempern bei  $70^\circ\text{C}$  - die Umwandlungstemperatur beträgt  $83^\circ\text{C}$  - führte jedoch zu keiner Umwandlung der Hochtemperaturphase in die Niedertemperaturphase.

Um die Hochtemperaturphase als alleinige im Kristall vorliegende

Phase zu bekommen, schreckte man den fast acht Tage lang bei  $200^{\circ}\text{C}$  getemperten Einkristall schnell mit kaltem Wasser ab und nahm sofort danach in der gleichen Justierung eine Weissenbergaufnahme auf. Die Betrachtung dieses Filmes lehrte, daß weiterhin beide Phasen nebeneinander wie in der Ausgangslage vorlagen. Der einzige Unterschied bestand darin, daß die Fehlordnung in beiden Phasen zunahm, wie man an der Reflexverbreiterung erkennen konnte. Da die Umwandlungsgeschwindigkeit so groß ist, daß es durch Abschrecken nicht gelingt, die Hochtemperaturphase bei Zimmertemperatur in einem Einkristall als allein vorliegende Phase zu erhalten, wurden keine weiteren Versuche mehr in dieser Richtung unternommen.

Die umgezeichnete Weissenbergaufnahme wurde analog, wie bei  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  beschrieben (siehe dazu Kapitel 2.3.), ausgewertet. Für die beiden Achsen, die auf dem Film zu sehen sind und hier a und b genannt seien, errechnen sich folgende Werte:  
 $a = 11,08 \text{ \AA}$  und  $b = 11,13 \text{ \AA}$ .

Aufgrund der Ungenauigkeit von Weissenbergaufnahmen, die durch starke Absorption und Verwendung von  $\text{CuK}\alpha$  Strahlung Größenordnungen von  $0,06 \text{ \AA}$  und mehr erreichen kann, ist das Kristallsystem weiterhin ungeklärt. Denn diese Ungenauigkeit gestattet es nicht, die beiden Achsen a und b eindeutig als verschieden lang anzusehen. Wenn sie aber gleich lang sind, so läßt das Pulverdiagramm auch dann keine vollständige Indizierung zu, wenn die beiden Achsen nach größeren und kleineren Werten hin verändert werden.

Zusätzlich wurde noch eine (hk1)-Weissenbergschichtlinienaufnahme aufgenommen. Ihre Indizierung brachte jedoch keine zusätzlichen Erkenntnisse. Die Bestimmung des Kristallsystems war wegen der Ungenauigkeit der Weissenbergaufnahme erst dann möglich, als Guinieraufnahmen zur Verfügung standen. Die Vorzüge der Guinieraufnahmen gegenüber den Debye-Scherreraufnahmen sind in Kapitel 2.4. erläutert.

#### 4.2.2.3. Aufnahme von Guinierfilmen

Es wurden asymmetrische Vorstrahlaufnahmen, sowohl in Addition als auch in Subtraktion, asymmetrische Rückstrahlaufnahmen (Addition) und symmetrische Vorstrahlaufnahmen aufgenommen. Als Eichsubstanz diente Germanium. Um größtmögliche Genauigkeit zu gewährleisten, wurden alle Linien mit dem Koinzidenzmaßstab ausgemessen. Sehr schwache Linien, die mit dem Koinzidenzmaßstab nicht mehr ausgemessen werden konnten, wurden zwar mit dem Lineal und dem bloßen Auge ausgemessen, aber nicht zur Verfeinerung der Achsen herangezogen, da sie nur Fehlerquellen darstellten.

Nachdem die Dichte von  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  - dies gilt streng genommen nur für die Niedertemperaturphase - zu  $6,91 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  (Literatur:  $7,01 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ) gemessen wurde, ergab sich gemäß der Berechnungen bei  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ , das eine noch größere Dichte hat, daß eine Brechungskorrektur überflüssig ist. Als Beweis dafür kann man noch anführen, daß der Unterschied zwischen dem korrigierten Winkel  $\vartheta_{\text{kor.}}$  und dem gemessenen Winkel  $\vartheta_{\text{gem.}}$  für den niedrigst indizierten Reflex  $0,007^\circ$  beträgt.

Dies ist weniger als das größte Auflösungsvermögen der Guinierkammer, das  $0,02^\circ$  beträgt.

##### 4.2.2.3.1. Versuche der Indizierung der Guinieraufnahme unter Verwendung der Einkristalldaten und der Daten des Debye-Scherrerfilmes

- 1) Um Klarheit darüber zu bekommen, ob das Kristallsystem tetragonal ist, ging man von den beiden stärksten Linien des Debye-Scherrerfilmes aus, die auch auf der Guinieraufnahme die beiden stärksten Linien sind, wie man an Hand der d-Werte erkennen kann. Man setzte ihre Indizierungen einander gleich und errechnete aus den Daten des Guinierfilmes die beiden Achsen. Dies geschah unter der Annahme, daß es sich bei dem zweitstärksten Reflex um den (440) und bei dem unmittelbar vor ihm liegenden Reflex um den Reflex (404) (diese Daten ergaben sich aus der Indizierung der Debye-Scherreraufnahme) handelte.

Daraus errechnet sich für  $a = 11,085 \text{ \AA}$  und für  $c = 11,300 \text{ \AA}$ . Unter Zugrundelegung dieser Achsen errechnete man für den stärksten Reflex, der auf der Debye-Scherreraufnahme als (222) indiziert wurde, den  $\sin^2 \vartheta$  Wert.

$\sin^2 \vartheta_{(222)}_{\text{ber.}} = 0,05721$ . Gemessen wurde auf der Guinieraufnahme  $\sin^2 \vartheta_{(222)}_{\text{gem.}} = 0,05740$ , was eine sehr gute Übereinstimmung darstellt.

Mit diesen Achsen versuchte man nun, die Guinieraufnahme zu indizieren:  $\Delta \vartheta = 0,03^\circ$ . Für alle Indizierungen der Guinieraufnahme wurden 45 Reflexe verwendet.

Ergebnis: Die Gitterkonstanten betrugen nach vier Verfeinerungszyklen:  $a = 11,063 \text{ \AA}$  und  $c = 11,294 \text{ \AA}$ . Jedoch wurden 19 Reflexe nicht indiziert, so daß eine tetragonale Zelle mit diesen Achsen eindeutig ausgeschlossen werden kann. Eine Durchsicht der nicht indizierten Reflexe ergab, daß vier nicht indizierte Reflexe auch nicht durch eine Annahme eines rhombischen Kristallsystems mit geringfügig veränderten Achsen indiziert werden können. Diese vier Reflexe zwingen dazu, der Indizierung ein monoklines Kristallsystem zugrunde zu legen.

- 2) Für die monokline Aufstellung wurden die Achsen, so wie sie sich aus der Weissenbergaufnahme ergaben, verwendet, nämlich  $a = 11,08 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,13 \text{ \AA}$ . Es bestand immer die Möglichkeit, daß die beiden Achsen sich nur geringfügig unterschieden, so daß aufgrund der Meßungenauigkeit auch noch das tetragonale Kristallsystem in Frage kam. Die c-Achse wurde mit einer neuen Drehkristallaufnahme, bei der die 4. Schichtlinie zur Achsenbestimmung verwendet wurde, neu gemessen. Es ergab sich  $c = 11,21 \text{ \AA}$ . Da die beiden Achsen auf dem Film einen Winkel von  $90^\circ$  bildeten, konnte der monokline Winkel nur sehr wenig von  $90^\circ$  abweichen, weil man eine größere Abweichung auf dem Film hätte sehen müssen. Ebenso hätte er schon auf dem Debye-Scherrerrfilm zu Linienaufspaltungen Anlaß geben müssen. Deshalb gab man für  $\vartheta = 90,3^\circ$  ein. Als Auslöschungsregeln wurden gemäß den Auslöschungen der (h00)- und (0k0)-Reflexe  $h = 2n$  und  $k = 2n$  eingegeben, da sich auch unter Heranziehung der Reflexe der 1. Schichtlinie keine anderen Auslöschungsre-

geln finden ließen.

Ergebnis: Bei  $\Delta\vartheta = 0,3^\circ$  konnten noch alle Reflexe monoklin indiziert werden. Verringert man jedoch in fünf Schritten  $\Delta\vartheta$  auf  $0,02^\circ$  und verwendet man gleichzeitig die verfeinerten Parameter als Ausgangsparameter für die nachfolgende Rechnung, so ergeben sich für die Parameter  $a = 11,063 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,073 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,538^\circ$ ,  $c = 11,204 \text{ \AA}$ . Jedoch wurden acht Reflexe nicht indiziert. Somit scheidet die monokline Aufstellung aus.

Eine Durchsicht der monoklinen Raumgruppen ergab, daß es keine monokline Raumgruppe gibt, bei der  $h = 2n$  für  $(h00)$  und gleichzeitig  $k = 2n$  für  $(0k0)$  ist. Es ist zwar nicht ausgeschlossen, daß alle ungeraden  $(0k0)$ -Reflexe zufällig ausgelöscht sind, jedoch ist es äußerst unwahrscheinlich, daß ein solcher Fall vorliegt. Die Auslöschung für  $(0k0)$ -Reflexe entsteht wahrscheinlich dadurch, daß es eine solche Auslöschung für die  $(h00)$ -Reflexe gibt und die  $b$ -Achse, wie die letzte Verfeinerung zeigt, sich nur um  $0,01 \text{ \AA}$  von der  $a$ -Achse unterscheidet. Auf diese Weise liegen für den Röntgenstrahl stets die gleichen Beugungsverhältnisse vor und es kommt zu gleichen Auslöschungsregeln.

- 3) Nachdem diese Aufstellung nicht zum Ziele führte, bediente man sich der gleichen Überlegungen, die SUSA und STEINFINK<sup>23</sup> zur Kristallbestimmung von  $\text{Cd}_4\text{GeS}_6$  anwandten. Abgesehen von der formelmäßigen Verwandtschaft beider Verbindungen, haben beide Verbindungen gemeinsam, daß ihr Kristallsystem in erster Näherung als kubisch angesehen werden kann, nämlich  $\text{Cd}_4\text{GeS}_6$  und  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  mit Gitterkonstanten von ungefähr 10 und 11  $\text{\AA}$ . Dies rechtfertigt es, die Überlegungen von  $\text{Cd}_4\text{GeS}_6$  auf  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  zu übertragen. Gemäß dieser Überlegungen, die hier wegen ihres Umfangs nicht erörtert werden sollen, ergibt sich wiederum eine monokline Zelle mit den Achsen  $a = 13,54 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,82 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,54 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 110^\circ$ . In dieser monoklinen Aufstellung liegt die Spiegelebene, die man auf der Weissenbergaufnahme beobachtet, senkrecht zur  $b$ -Achse, wie dies für alle Aufstellungen gefordert wird.

Ausgehend von  $\Delta\vartheta = 0,1^\circ$  und von stets vier Verfeinerungs-

zyklen ergab sich, daß bei  $\Delta\vartheta = 0,03^\circ$  bereits acht Reflexe nicht indiziert wurden. Bei  $\Delta\vartheta = 0,02^\circ$  (es wurde keine Auslöschungsregel für (Ok0)-Reflexe eingegeben) wurden 11 Reflexe nicht indiziert. Dies beweist, daß auch diese monokline Aufstellung nicht in Frage kommt.

- 4) Nachdem in der 2. monoklinen Aufstellung in der Rechnung  $\Delta\vartheta = 0,02^\circ$  die ersten beiden Reflexe als (111) und (002) indiziert wurden, lag der Gedanke nahe, daß es sich bei dem mit (111) indizierten Reflex in Wirklichkeit um den Reflex (200) handelt, der jedoch wegen der großen Ungenauigkeit der Achsen als (111) indiziert wurde. Behält man  $b$  und  $\beta$  bei, so errechnet sich unter Zugrundelegung, daß es sich bei dem ersten Reflex um den Reflex (200) handelt:

$$a = 13,648 \text{ \AA}, b = 7,846 \text{ \AA}, c = 13,544 \text{ \AA}, \beta = 109,571^\circ$$

$b$  und  $\beta$  stammen aus der letzten Verfeinerung.

Mit diesen neuen Werten versuchte man, das Guinierdiagramm erneut zu indizieren. Der Versuch mißlang, da bereits bei  $\Delta\vartheta = 0,05^\circ$  vier Reflexe nicht indiziert wurden.

- 5) Für diese Aufstellung wurde das gesamte Koordinatensystem um  $45^\circ$  gedreht. Dieser Drehung lag die Vermutung zugrunde, es könne sich in Wirklichkeit um eine Zelle handeln, deren Achsen die halben Flächendiagonalen der ursprünglichen tetragonal aufgestellten Zelle betragen, daß somit ein ähnlicher Fall vorliegt, wie die tetragonale Zelle bei  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ , die aus der kubischen Zelle hervorging. Diese Aufstellung bewirkt, daß  $a = b = 7,82 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,200 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,558^\circ$  ist.  $\beta$  und  $c$  wurden aus der letzten Verfeinerungsrechnung der 2. Aufstellung übernommen, da sie sich hinsichtlich der Aufstellung nicht änderten. Es änderten sich nur  $a$  und  $b$ .

Ergebnis: Wurden bei  $\Delta\vartheta = 0,3^\circ$  noch alle Reflexe indiziert, so wurde bereits bei  $\Delta\vartheta = 0,1^\circ$  ein Reflex nicht indiziert und bei  $\Delta\vartheta = 0,02^\circ$  schieden 9 nicht indizierte Reflexe aus. Dies beweist, daß auch diese Aufstellung nicht in Frage kommt.

### Zusammenfassung

Alle Indizierungsversuche mit Hilfe der Weissenbergaufnahme und der Guinieraufnahme scheiterten. Auch Analogieschlüsse aus der

Literatur von formelmäßig verwandten Verbindungen führten nicht zum Ziel. Es war daher erforderlich, neue Aufnahmen von Kristallen zu machen, um die Symmetrien besser erkennen und vor allem, um neue Symmetrieelemente - sofern vorhanden - nachweisen zu können. Zum Nachweis solcher Symmetrieelemente eignet sich - unter anderem auch wegen der Verwendung von Molybdänstrahlung, die nur noch geringen Absorptionseinfluß zeigt -, besonders die Buerger'sche Präzessionsmethode.

#### 4.2.2.4. Untersuchung mit Hilfe der Präzessionsmethode

Nach zahlreichen Justierversuchen und eingehenden Überlegungen gelang es, Projektionen zu bekommen, welche die Achsen enthielten. Die Auswertung geschah so, wie bei  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  in Kapitel 2.5. beschrieben. Aus der (hk0)-Projektion ergaben sich  $a = b = 15,68 \text{ \AA}$  (Abb. 24). Der (0kl)-Äquator ließ sich formal mit einer nur halb so langen b-Achse beschreiben. Offensichtlich liegt eine (Ok1)-Auslöschungsregel mit  $k = 2n$  vor. Für die c-Achse wurde eine Länge von  $11,04 \text{ \AA}$  ermittelt (Abb. 24a).

Abbildung 24 gibt die (hk0)-Projektion wieder.

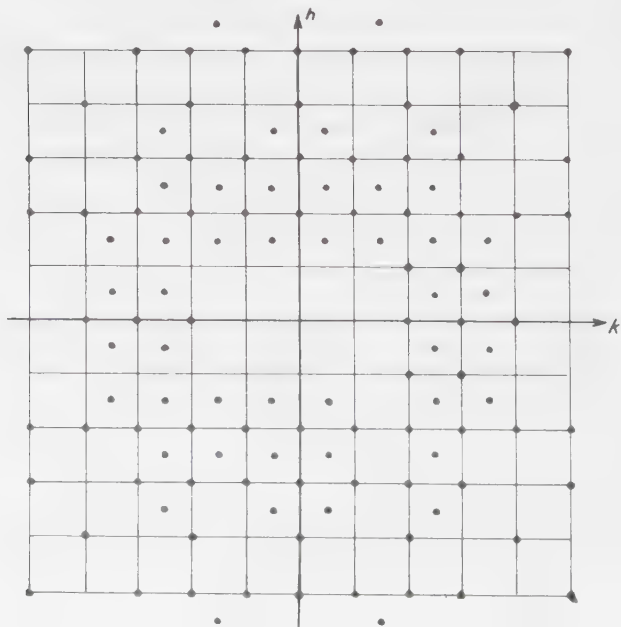
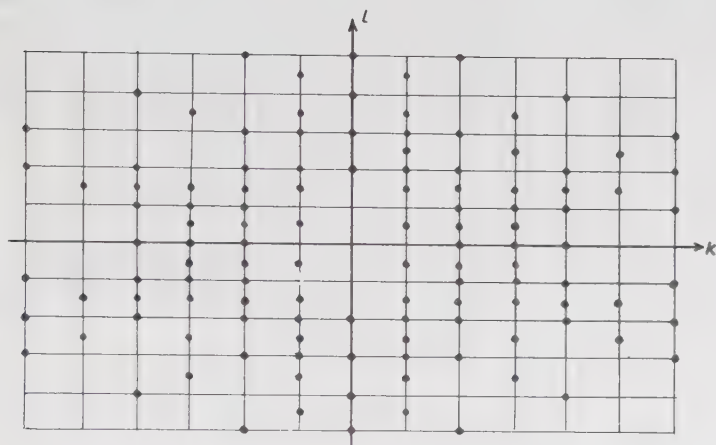


Abbildung 24a zeigt die (Ok1)-Projektion.



Insgesamt lassen sich folgende Auslöschungsgesetze erkennen:  
 $k = 2n$  für (Ok0)-Reflexe und  $h = 2n$  für (h00)-Reflexe. Ferner findet man, daß für (hk0)-Reflexe  $h + k = 2n$ . Darüberhinaus beobachtet man noch  $l = 2n$  für (00l)-Reflexe.

Die (Ok1)-Projektion zeigt ferner zwei senkrecht aufeinander stehende Spiegelebenen, in denen die Achsen liegen. Diese beiden senkrecht aufeinander stehenden Spiegelebenen, die auch in der (hk1)-Aufnahme vorkommen, schließen eine monokline Aufstellung aus.

Nachdem die Präzessionsaufnahmen für die beiden Achsen a und b die gleichen Werte geliefert hatten, lag es nahe, wieder auf das tetragonale Kristallsystem zurückzukommen, da sich die Achsen von den früheren Achsen beträchtlich unterscheiden.

- 1) Die Achsen wurden mit den gleichen Werten, wie sie die Projektionen lieferten, eingelesen. Als Auslöschungsregeln wurden  $l = 2n$  für (00l) und  $k = 2n$  für (0k0)-Reflexe eingegeben.  $\Delta\vartheta = 0,1^\circ$ . Mit diesem Fehlerbereich wurden alle Reflexe der Guinieraufnahme indiziert. Verringerte man jedoch den Fehlerbereich auf  $\Delta\vartheta = 0,02^\circ$  unter Beibehaltung der gleichen Auslöschungsgesetze, so wurden 21 Reflexe nicht indiziert; also fast die Hälfte der Reflexe schieden aus. Damit erscheint das tetragonale Kristallsystem unwahrscheinlich.
- 2) Aufgrund der beiden Spiegelebenen kommt dann nur noch ein rhombisches Kristallsystem in Frage.
  - a) Man gab wieder die gleichen Achsenwerte und die gleichen Auslöschungsgesetze wie bei der tetragonalen Aufstellung ein. Ebenso setzte man wieder  $\Delta\vartheta = 0,1^\circ$ .  
Ergebnis: Es wurden alle Reflexe indiziert.
  - b) Die verfeinerten Achsen wurden nun wiederum eingelesen, aber diesmal wurde der kleinste Fehlerbereich von  $\Delta\vartheta = 0,02^\circ$  zugelassen.  
Ergebnis: Alle Reflexe wurden indiziert. Damit ist das Kristallsystem eindeutig bestimmt. Als Achsen ergaben sich nach der Indizierung der Guinieraufnahme und den anschließenden Verfeinerungen nach vier Verfeinerungszyklen:
$$a = 15,826 \text{ \AA}, \quad b = 15,639 \text{ \AA}, \quad c = 11,050 \text{ \AA}$$
  - c) Zur Kontrolle wurden obenstehende Achsen noch einmal eingegeben und zusätzlich noch die Auslöschungsbedingung  $h = 2n$  für (h00)-Reflexe.  
Das Ergebnis war das gleiche wie in b: alle Reflexe wurden indiziert, die eingelesenen Achsen waren zugleich auch die verfeinerten.

Die Niedertemperaturphase von  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  lieferte hiermit ein schönes Beispiel dafür, daß es zur unwiderlegbaren Bestimmung des Kristallsystems nicht immer ausreicht, wenn man nur Einkristalldaten heranzieht. Dies gilt - wie man sieht - auch dann noch, wenn man Molybdänstrahlung und die für ihre Genauigkeit bekannte Buergersche Präzessionskammer zur Kristallstrukturbestimmung ver-

wendet. Alle Achsenwerte und insbesondere die Winkel bedürfen zu ihrer Bestätigung einer Verfeinerung durch Guinierdaten. Neben den schon früher erwähnten Vorzügen des Guinierverfahrens ist in diesem Zusammenhang besonders das große Auflösungsvermögen hervorzuheben. Diese Genauigkeit gestattet es, ein Kristallsystem auch dann eindeutig zu bestimmen, wenn der Röntgenstrahl der Präzessionskammer keinen Unterschied hinsichtlich der Achsenlängen mehr feststellen kann.

Nachdem im reziproken Gitter die beiden Achsen gegen die waagrechte und senkrechte Mittellinie des Filmes verdreht waren, wurde ein neuer Kristall gesucht und justiert. Eine um 50 % vergrößerte Bestrahlungsdauer bei der Aufnahme der (0kl)-Projektion dieses Kristalls führte zu der Entdeckung eines schwachen Reflexes (003), der auf dem Film des 1. Kristalls nicht zu sehen war. Dieser Reflex ist zwar schwach, aber nichtsdestotrotz vorhanden. Das Vorkommen dieses Reflexes hebt die Auslöschungsregel für  $l = 2n$  für (00l)-Reflexe auf. Die beiden (0kl)-Projektionen und die (hk0)-Projektionen stimmen sonst in allen Reflexen sowohl ihres Vorkommens als auch hinsichtlich ihrer Intensitätsabfolge überein. Um sicher zu gehen, machte man von dem 2. Kristall noch eine integrierte (0kl)-Aufnahme, die etwas weniger als die Hälfte der Bestrahlungszeit der 1. (0kl)-Aufnahme des 2. Kristalls in Anspruch nahm. Auch hier konnte man den Reflex (003) nachweisen, der - wenn auch nur sehr schwach - immerhin vorhanden war. Somit muß man davon ausgehen, daß die Auslöschungsregel  $l = 2n$  für (00l)-Reflexe nicht zutrifft. Von diesem zweiten Kristall, bei dem die Achsen in der Projektion mit den Mittellinien des Filmes zusammenfallen, wurden (hk1)- und (hk2)-Präzessionsschichtlinienaufnahmen gemacht.

Für beide Schichtlinien ergibt sich als weiteres Auslöschungsgesetz:

Für (hkl)-Reflexe gilt:  $h + k = 2n$

Die (hk1)-Aufnahme war erforderlich, damit man entscheiden kann, ob ein P- oder C-Gitter vorliegt.

Tabelle 52 gibt eine Übersicht über die vorhandenen Auslöschungsgesetze.

| Reflexart | Auslöschung  | Quelle                                   |
|-----------|--------------|------------------------------------------|
| hk0       | $h + k = 2n$ | (hk0)-Projektion                         |
| Ok0       | $k = 2n$     | (hk0)-Projektion und<br>(Ok1)-Projektion |
| h00       | $h = 2n$     | (hk0)-Projektion                         |
| Ok1       | $k = 2n$     | (hk1)-Projektion und<br>(Ok1)-Projektion |
| h01       | $h = 2n$     | (hk1)-Projektion                         |
| hkl       | $h + k = 2n$ | (hk1)-Projektion                         |

Nachdem sich durch die Aufnahme der (Ok1)-Projektion des 2. Kristalls die ursprünglich eingegebene Auslöschungsregel  $l = 2n$  für (001)-Reflexe als unzutreffend erwiesen hatte und zudem noch die restlichen Auslöschungsgesetze, die man aus den (hk1)- und (hk2)-Schichtlinienaufnahmen entnehmen konnte, vorlagen, war es notwendig geworden, die Guinieraufnahme nochmals auf der Grundlage der jetzt bekannten Auslöschungsgesetze zu indizieren.

Alle Auslöschungsgesetze, die in der Tabelle 52 enthalten sind, wurden eingegeben. Als Ausgangswerte für die Achsen gab man

$$a = 15,825 \text{ \AA}, \quad b = 15,645 \text{ \AA}, \quad c = 11,050 \text{ \AA}$$

an.

Diese Achsen erhielt man aus der Indizierung der Guinieraufnahme, die noch ohne Auslöschungsgesetz für (hkl)-Reflexe indiziert wurde.

Ergebnis: Bei  $\Delta\vartheta = 0,02^\circ$  wurden alle Reflexe bis auf einen indiziert, was (möglicherweise) auf eine Meßungenauigkeit zurückgeführt werden kann. Als Achsen ergaben sich wieder die gleichen Werte, die man eingab. Damit ist das Kristallsystem bestimmt. Es handelt sich um ein rhombisches Kristallsystem. Da die Interferenz (003) nicht bei beiden untersuchten Kristallen beobachtet worden war, könnte man unter Umständen vermuten, daß dieser Reflex durch Umweganregung zustande kam. Nach Aufhebung der (001)-

Auslöschungsregel läßt sich diese Interferenz allerdings auch in der Guinieraufnahme feststellen. Dieser Reflex könnte in der Guinieraufnahme andererseits auch als (041) indiziert werden.

Tabelle A 53 enthält die indizierten Reflexe der Guinieraufnahme sowie die gemessenen und berechneten d-Werte.

Da nun das Kristallsystem bestimmt war, konnte man auch die Anzahl  $z$  der Formeleinheiten in der Elementarzelle ermitteln.

$$\rho_{\text{pyr.}} = 6,91 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}, \quad V = 2735,6598 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3,$$

$$L = 6,023 \cdot 10^{23}, \quad M = 1455,41$$

$$z = \frac{\rho \cdot V \cdot L}{M}$$

Daraus errechnet sich  $z = 7,82 \rightarrow 8$ .

#### 4.2.2.5. Bestimmung der Raumgruppe

Nachdem alle drei rhombischen Kristallklassen die gleiche Laueklasse  $mmm$  haben, halfen Symmetrieüberlegungen in Bezug auf Spiegelebenen und zweizähligen Achsen nicht weiter. Die allgemeinste Auslöschungsbedingung ist:  $h + k = 2n$  für  $(hkl)$ -Reflexe.

Daraus ergibt sich zwingend, daß

- 1)  $h + k = 2n$  für  $(hk0)$ -Reflexe
- 2)  $h = 2n$  für  $(h00)$ -Reflexe
- 3)  $k = 2n$  für  $(0k0)$ -Reflexe
- 4)  $k = 2n$  für  $(0kl)$ -Reflexe
- 5)  $h = 2n$  für  $(h0l)$ -Reflexe

Diese fünf Auslöschungsgesetze sind nicht unabhängig von dem allgemeinsten Auslöschungsgesetz. Sie sagen daher nichts über das Vorhandensein eines weiteren Translationssymmetrieelementes aus. Sie können daher nicht zur Raumgruppenbestimmung herangezogen werden.

Da  $h + k = 2n$  für  $(hkl)$ -Reflexe ist, bedeutet dies, daß es sich hier um ein C-flächenzentriertes Gitter handelt. Wegen des Fehlens an weiteren unabhängigen Auslöschungsbedingungen (der Reflex (003) machte die Auslöschungsbedingung  $l = 2n$  für (00l)-

Reflexe zunichte) lautet das Sinnbild für die Beugungsgruppe  
 $m m m C - - -$

Aufgrund dieser Beugungsgruppe kommen als Raumgruppe in Frage:

$C 2 2 2$ ;  $C m m 2$ ;  $C m m m$ ;

Darüberhinaus gehören dazu noch:  $C 2 m m$  und  $C m 2 m$ . Da  
 $C 2 m m \triangle A m m 2$  und  $C m 2 m \triangle A m m 2$  entsprechen diese  
beiden Raumgruppen der A-Flächenzentrierung. Da man im rhombi-  
schen Kristallsystem die Freiheit hat, die c-Achse beliebig zu  
wählen, wird auf diese Weise einmal die  $[a, b]$  Fläche zentriert,  
dann die  $[b, c]$  Fläche und ein drittes Mal die  $[a, c]$  Fläche. Da-  
her müssen die beiden zusätzlichen Raumgruppen nicht in die en-  
gere Wahl einbezogen werden, und es bleiben nur noch die ersten  
drei Raumgruppen übrig.

Hätte man die Raumgruppe nur aufgrund der Einkristalldaten des  
1. Kristalles bestimmt und nicht auch unter Zuhilfenahme der  
Guinieraufnahmen, so hätte sich als zusätzliche Auslöschungsbe-  
dingung  $l = 2n$  für (00l)-Reflexe und damit als weiteres Sym-  
metrieelement eine Schraubenachse in Richtung der c-Achse er-  
geben. Somit hätte dann dieser Kristall das Beugungssinnbild  
 $m m m C - - 2_1$  bekommen. In diesem Fall enthält die Beugungs-  
gruppe nur eine einzige Raumgruppe, nämlich  $C 2 2 2_1$ .

Dieses Beispiel zeigt sehr eindrucksvoll, wie gut sich Einkri-  
stall- und Guinieraufnahmen ergänzen. Selbst bei Verwendung von  
Molybdänstrahlung kann die Absorption in ungünstigen Fällen,  
d.h. aufgrund eines langen Weges im Kristall so groß sein, daß  
der eine oder der andere Reflex, der eine Auslöschung aufheben  
kann, nicht mehr zu sehen ist. Bei Guinieraufnahmen fällt die  
Absorption weg, so daß solche Irrtümer vermieden werden können.

Nachdem die Achsen und der Bravaisgittertyp des rhombischen Kri-  
stallsystems bestimmt sind, soll noch geklärt werden, wie die  
Hochtemperaturphase und die Niedertemperaturphase in dem Kri-  
stall, von dem Weissenbergaufnahmen gemacht wurden, zueinander  
angeordnet sind, und um welche Projektionen es sich dabei han-  
delt.

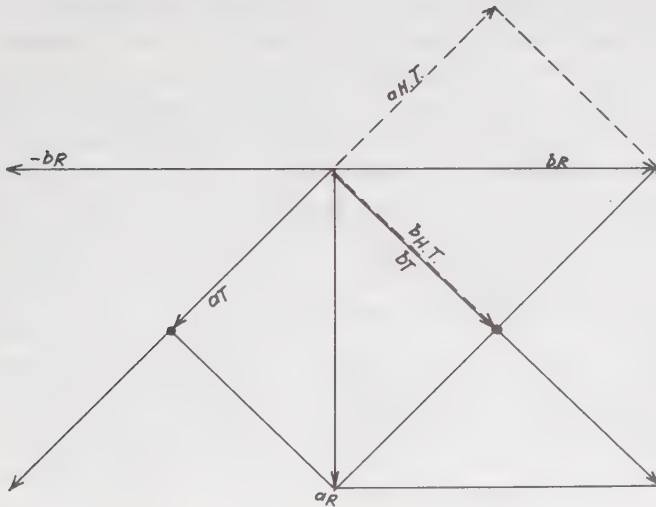
Da die Auswertung der (hk0)-Präzessionsaufnahme für die Achsen  
a und b die gleichen Werte lieferte, soll hier davon ausgegan-

gen werden, daß sie auch gleich groß sind.

Abbildung 25 zeigt die Lage der Kristallsysteme der beiden Phasen von  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  in dem betrachteten Kristall.

Der Punkt in der Mitte der Flächendiagonalen soll die Flächenzentrierung des rhombischen Kristallsystems der Niedertemperaturphase ausdrücken. Die gestrichelten Linien stellen die Achsen der Hochtemperaturphase dar.

Abbildung 25 zeigt die  $(hk0)$ -Projektion aller drei Gitter. Die  $c$ -Achse aller drei Gitter ragt aus der Zeichenebene heraus.



#### Zeichenerklärungen:

- $a_{H.T.}$  =  $a$ -Achse der Hochtemperaturphase
- $b_{H.T.}$  =  $b$ -Achse der Hochtemperaturphase
- $a_R$  =  $a$ -Achse des wirklich vorliegenden rhombischen Kristallsystems der Niedertemperaturphase
- $b_R$  =  $b$ -Achse des rhombischen Kristallsystems der Niedertemperaturphase
- $a_T$  = Tetragonale  $a$ -Achse der ersten Aufstellung der Niedertemperaturphase, wie sie sich aus der Weissenbergaufnahme ergab

$b_T$  = Tetragonale b-Achse der ersten Aufstellung der Niedertemperaturphase, wie sie sich aus der Weissenbergaufnahme ergab.

$$a_R = b_R = 15,684 \text{ \AA}; \quad \frac{a_R \sqrt{2}}{2} = 11,057 \text{ \AA}$$

Der Wert  $11,057 \text{ \AA}$  stimmt angesichts der verringerten Genauigkeit der Weissenbergaufnahmen sehr gut mit den gemessenen Werten von  $11,08 \text{ \AA}$  bis  $11,13 \text{ \AA}$  überein. Dies bedeutet, daß man bei der Weissenbergaufnahme nicht um eine rhombische Achse, sondern um die rhombische Flächendiagonale gedreht hatte. Durch die Basisflächenzentrierung der rhombischen Zelle erscheint als Identitätsabstand und damit als Achse der scheinbar tetragonalen Zelle die halbe Flächendiagonale. Als weiterer Beweis dafür ist die Tatsache anzusehen, daß das dadurch entstehende tetragonale Gitter primitiv sein muß, was auch tatsächlich gefunden wurde. Nachdem nun die Achsen der Hochtemperaturphase parallel zu den Achsen der tetragonalen Aufstellung der Niedertemperaturphase liegen - wie dies die Weissenbergaufnahme zeigt - so folgt daraus, daß die Hochtemperaturphase ebenfalls parallel zur Flächendiagonale der rhombischen Zelle liegt. Diese Anordnung wird dadurch erleichtert, daß die Achsen der Hochtemperaturphase nahezu gleich der halben Flächendiagonale sind.

Welche Raumgruppe von den drei in Frage kommenden Raumgruppen der rhombischen Niedertemperaturphase von  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  nun wirklich vorliegt, kann nur aufgrund von Strukturrechnungen und Pattersonsynthesen geklärt werden, die jedoch über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinausgehen.

Tabelle 54 faßt die bisher bekannten kristallographischen Daten der Niedertemperaturphase von  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  unter Berücksichtigung der Tatsache zusammen, daß man im 1. Kristall für die (001)-Reflexe ein Auslöschungsgesetz  $l = 2n$  fand und im 2. Kristall nicht.

|                                                                             |                                                                                                                  |
|-----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kristallsystem:                                                             | Rhombisch                                                                                                        |
| Bravaisgittertyp:                                                           | C-zentriert                                                                                                      |
| Achsen:                                                                     | $a = 15,825 \pm 0,001 \text{ \AA};$<br>$b = 15,642 \pm 0,003 \text{ \AA};$<br>$c = 11,049 \pm 0,001 \text{ \AA}$ |
| Volumen:                                                                    | $V = 2735,6 \text{ \AA}^3$                                                                                       |
| Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle                            | $z = 8$                                                                                                          |
| Dichte:                                                                     | $\rho = 6,91 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$                                                                       |
| Raumgruppe bei Vorliegen von $l = 2n$ für (001)-Reflexe:                    | $C 2 2 2_1$                                                                                                      |
| Mögliche Raumgruppen bei Nichtvorhandensein von $l = 2n$ für (001)-Reflexe: | $C 2 2 2; C m m m; C m m 2$                                                                                      |

## 5. Röntgenographische und rechnerische Methoden

### 5.1. Indizierung der Pulveraufnahmen, Bestimmung der Gitterkonstanten und der relativen Intensitäten

Die Pulveraufnahmen wurden mit einem Koinzidenzmaßstab auf  $\pm 0,03$  mm genau ausgemessen. Die auf diese Weise erhaltenen Gitterkonstanten, die einen Mittelwert darstellten, wurden mit einem in ALGOL 60 geschriebenen Programm (E. Ecker und N. Hoffmann, Mineralog. Institut der Universität Karlsruhe) verfeinert. Die Indizierung der kubischen Phasen (Hochtemperaturphase von  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  und  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ ) konnte ohne Zuhilfenahme von Einkristallaufnahmen erfolgen. Für die Niedertemperaturphase von  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  wurden Näherungswerte der Achsen aus Präzessionsaufnahmen gewonnen.

Da von der Hochtemperaturphase von  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  keine Guinieraufnahme vorlag, wurde die Gitterkonstante durch Extrapolation von  $a$  gegen

$$\frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2 \vartheta}{\sin \vartheta} + \frac{\cos^2 \vartheta}{\vartheta} \right) \text{ für } \vartheta = 90^\circ$$

ermittelt. Dies ist der Grund für die zum Teil beträchtlichen Abweichungen der Werte  $d_{\text{ber.}}$  und  $d_{\text{beob.}}$  bei kleinen  $\vartheta$  Winkeln.

Die Intensitäten wurden mit einem Strichgraukeil bestimmt. Auf diese Weise erhielt man nur relative Intensitäten mit willkürlich gewähltem Standard. Die Angleichung an die absoluten Intensitäten geschah über einen Faktor  $K$ . Dieser errechnet sich aus den beobachteten und berechneten Intensitäten aus der Formel:

$$K = \frac{\sum I_{\text{ber}}}{\sum I_{\text{beob}}}$$

## 5.2. Strukturbestimmung

Da für die Strukturermittlung zunächst nur Debye-Scherreraufnahmen zur Verfügung standen, mußte diese aus den Intensitäten dieser Aufnahmen nach dem Verfahren von TRIAL and ERROR erfolgen. Zu diesem Zweck wurde an Hand von Modellbetrachtungen eine Gruppe von wahrscheinlichen Strukturmodellen hergeleitet, die anschließend mittels Intensitätsrechnungen überprüft wurden. In vielen Fällen gelang es damit, eindeutige Aussagen über die vorgeschlagenen Modelle zu machen. Anschließend verfeinerte man die Parameter zunächst in Schritten von 0,005 Elementarzelleinheiten, danach in Schritten von 0,001 Einheiten, um eine größtmögliche Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Reflexintensitäten zu erzielen.

## 5.3. Intensitätsberechnungen

Die Intensität eines Reflexes auf der Debye-Scherreraufnahme errechnet sich aus:

$$I = K \cdot P \cdot L \cdot G \cdot F^2 \cdot H \cdot A(\vartheta) \cdot \beta$$

In dieser Gleichung sind:

- K = Angleichungsfaktor aus der Summe der berechneten und der Summe der beobachteten Intensitäten
- P = Polarisationsfaktor. Er trägt dem Umstand Rechnung, daß der gebeugte Strahl durch Polarisation während der Beugung einen Intensitätsverlust erleidet. Er ist gegeben durch die Beziehung
- $$P = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2}$$
- Dieser Faktor gilt nur für unpolarisierte Strahlung.
- L = Lorentzfaktor. Er berücksichtigt, daß die Reflexion nicht haarscharf bei dem Bragg'schen Winkel  $\vartheta$  erfolgt, sondern innerhalb eines (immerhin kleinen) Winkelbereiches.
- G = Geometrischer Faktor. Er hängt von der Geometrie der Aufnahmebedingungen ab.
- F = Strukturfaktor

H = Flächenhäufigkeitsfaktor. Diese Größe tritt nur bei Pulveraufnahmen in Erscheinung. Der Flächenhäufigkeitsfaktor trägt der Tatsache Rechnung, daß bei Pulveraufnahmen gleichwertige Netzebenen (wie z.B. 200,  $\bar{2}00$  usw.) die unter demselben Glanzwinkel reflektieren, auf dem Film nur einen Reflex erzeugen. Die Intensität dieser Reflexe errechnet sich aus den Summen der Intensitäten dieser zusammenfallenden Reflexe. Der Flächenhäufigkeitsfaktor hängt von der Kristallklasse und der Reflexart ab.

A( $\nu$ ) = Absorptionsfaktor (er wird im Punkt 4 erläutert).

$\beta$  = Temperaturfaktor (er wird im Punkt 4 erläutert).

Polarisations-, Lorentz- und Geometrischer Faktor hängen vom Winkel  $\nu$  ab. Beim Debye-Scherrerverfahren kann man diese drei Größen zu folgendem Ausdruck zusammenfassen:

$$PLG = \frac{1 + \cos^2 2\nu}{4 \sin^2 \nu \cos \nu}$$

Läßt man den Flächenhäufigkeitsfaktor weg, so gilt die Formel für die Intensität ebenfalls für Einkristallaufnahmeverfahren. Der Lorentz- und der Geometrische Faktor nehmen dann selbstverständlich andere Ausdrücke an als beim Debye-Scherrerverfahren, je nachdem, welche Verfahren man anwendet.

Für Äquinclinations-Weissenbergaufnahmen ( $\mu$  = Äquinclinationswinkel) lassen sich Lorentz- und Geometrischer Faktor zu folgender Formel zusammenfassen:

$$LG = \frac{1}{\sin 2\nu} \left( \frac{\sin^2 \nu}{\sin^2 \nu - \sin^2 \mu} \right)$$

Die Berechnung des Strukturformfaktors F erfolgte durch Summierung mittels trigonometrischer Reihen gemäß der Formel:

$$F = \sqrt{(f_1 A_1 + f_2 A_2 + \dots f_n A_n)^2 + (f_1 B_1 + f_2 B_2 + \dots f_n B_n)^2}$$

Hierin sind:

$$A = \cos^2 \pi (hx + ky + lz); \quad B = \sin^2 \pi (hx + ky + lz)$$

x, y und z sind die Koordinaten der Atome

h, k und l sind die Millerschen Indizes

$f$  = Atomformfaktor der jeweiligen Atomart.  $f$  ist eine winkelabhängige Größe. Die Abhängigkeit von  $\frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda}$  ( $\lambda$  = Wellenlänge der verwendeten Strahlung) ist in den Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse von K. SAGEL wiedergegeben.

Die Intensitäten wurden mit Hilfe von ALGOL Standardprogrammen an der Telefunken TR-440-Rechenanlage des Leibniz-Rechenzentrums München berechnet und mit den beobachteten verglichen.

Als Maß für die Zuverlässigkeit einer Struktur wurde der R-Wert oder Zuverlässigkeitsindex eingeführt. Er ist definiert als:

$$R = \frac{\sum |I_{\text{beob}} - I_{\text{ber.}}|}{\sum I_{\text{beob}}}$$

#### 5.4. Absorption und Temperaturfaktor

Um Aussagen machen zu können, ob die Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen Strukturfaktoren auf Fehler im Aufbau des Modells herrühren oder auf Absorption oder den Temperaturfaktor zurückzuführen sind, erwies es sich als erforderlich, Absorptions- und Temperaturfaktorkorrekturen durchzuführen.

##### a) Absorption:

Allgemein gilt, daß die Intensität der Röntgenstrahlung beim Durchdringen von Materie geschwächt wird. Das Ausmaß der Absorption hängt ab:

- α) vom Beugungswinkel,
- β) von der Masse der Gitterbausteine, aus denen die Verbindung besteht, und zwar gilt, je schwerer ein Atom ist, um so größer ist die Absorption,
- γ) von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung,
- δ) von der Geometrie der Probe.

Es gilt grundsätzlich die Gleichung:

$$I_{\text{beob.}} = I_{\text{ber.}} \cdot A(\vartheta)$$

$A(\vartheta)$  = Funktionswert des Absorptionsfaktors beim Winkel  $\vartheta$ .  
In ihm sind die Punkte  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  schon berücksichtigt. Die Wer-

te dieser Absorptionsfunktion sind für die sogenannten Massenschwächungskoeffizienten  $\mu$  in K.SAGEL: Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse tabelliert.

b) Temperaturfaktor:

Bei  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  mußte auch einmal der Einfluß der Wärmeschwingung der Ionen auf den R-Wert, d.h. genauer auf die Intensitäten untersucht werden. Vereinfachend kann man für die Korrektur für einen kubischen, aus einer Atomart bestehenden Kristall schreiben:

$$F(hkl)_{\text{ber.}} = e^{-B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2} f_r e^{2\pi i (hx + ky + lz)}$$

Die Wärmeschwingung verringert die errechnete (= theoretische) Intensität eines Reflexes um den Faktor

$$e^{-B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2}$$

Diese Werte sind ebenfalls in K.SAGEL: Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse tabelliert.

In dem vorliegenden Fall wurden jedoch für die einzelnen Atomarten individuelle Temperaturfaktorgrößen anstatt der summarischen Größe B eingegeben, was eine Erhöhung der Genauigkeit zur Folge hat.

## 5.5. Fourier- und Differenzfouriersynthese

Zur Überprüfung des Modells wurden Fouriersynthesen gerechnet. Dabei bestimmte man die Elektronendichte, genauer die Verteilung der Elektronendichte in der Elementarzelle. Die Lage eines Atoms ergibt sich in dieser Rechnung als Maximum der Elektronendichte  $\rho(x, y, z)$ . Diese errechnet sich aus der Formel:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F(hkl) e^{-2\pi i (hx+ky+lz)}$$

Da jedoch Fourierprojektionen gerechnet wurden, vereinfacht sich die Formel im Falle einer Projektion auf die x,y Ebene zu:

$$\varrho(x,y) = \frac{1}{V_B} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} F(hk0) e^{-2\pi i(hx + ky)}$$

Bei der Differenzfouriersynthese, deren man sich ebenfalls bediente, um die Struktur zu überprüfen, werden die Strukturamplituden durch die Differenz  $|F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}}|$  gebildet. Mit diesen Werten wird anschließend eine Fouriersynthese gerechnet.

## 5.6. Pattersonsynthese

Ein möglicher Schritt zur Strukturbestimmung besteht in der Berechnung und Auswertung einer Pattersonsynthese. Hierzu ist es erforderlich, daß man die Summe

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V^2} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F(hkl)|^2 e^{-2\pi i(hu+kv+lw)}$$

bildet.  $u, v, w$  sind die Koordinaten des Pattersonraumes.  $h, k, l$  sind die Millerschen Indizes. Für den Fall einer zweidimensionalen Projektion auf die  $u, v$  Ebene, der in dieser Arbeit zur

Anwendung kam, vereinfacht sich die Formel zu:

$$P(u,v) = \frac{1}{V^2} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} |F(hk0)|^2 e^{-2\pi i(hu + kv)}$$

Im Pattersonraum entspricht der Vektor vom Nullpunkt zu einem Maximum dem Vektor zwischen zwei Atomen A und B im Kristallraum. Die Höhe der Maxima dieser Vektoren erweist sich proportional dem Produkt der Elektronenzahlen von A und B. Die Lage der Maxima im Pattersonraum gestattet es daher, die Differenz der Atomkoordination im Kristallraum anzugeben.

## 6. Literaturverzeichnis

- 1a) H.Hahn, H.Schulze und L.Sechser:  
Naturwissenschaften, 52, 1965, 451
- 1b) K.Petzel: Diplomarbeit, München 1971
- 1c) K.-J.Range: Chemikerzeitung, 95, 1971, 5
- 1d) J.E. Hiller: Zbl.Min.Geol.Abt. A. 138, 1940, MA 8, 224
- 1) O.Gorochov: Bull.Soc.Chim.France, 1968, 2263 - 2275
- 2) Herrn Just im Arbeitskreis Dr. Nickl danke ich für die  
Anfertigung der Photographien mit dem  
Elektronenrastermikroskop
- 3) G.Engert: Dissertation, München 1971, S. 119
- 4) G.Engert: Dissertation, München 1971, S. 148
- 5) INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY, KYNOCH  
PRESS, Birmingham, England 1, 1969, 3.A.
- 6) H.Neff: Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Fein-  
struktur-Analyse, R. Oldenbourg, München  
1962, S. 86, 2.A.
- 7) G.Engert: Dissertation, München 1971, S. 147 - 148
- 8) C.Riekell: Dissertation, München 1973, S. 34
- 9) K.Sagel: Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse,  
Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg,  
8, 1958, S. 5
- 10) F.C.Frank und J.S.Kasper:  
Acta Cryst. 12, 1959, 483
- 11) M.J.Buerger: The Precession method in X - Ray Crystallo-  
graphy, John Wiley and Sons, Inc., New York  
1964
- 12) G.Stout/L.Jensen:  
X - Ray Structure Determination, Collier-  
Macmillan Limited, London 1972, 5.A.
- 13) C.Riekell: Dissertation, München 1973, S. 36 - 41
- 14) INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY, KYNOCH  
PRESS, Birmingham, England 1, 1969, 3.A.  
S. 15 - 19

- 15) K.Sagel: Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse,  
Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg,  
8, 1958, S. 81
- 16) W.Kleber: Einführung in die Kristallographie,  
VEB Verlag Technik, Berlin 1965, 9.A.,  
S. 181
- 17) G.Engert: Dissertation, München 1971, S. 129
- 18) M.J.Buerger: Vector space and its application in  
crystal-structure investigation,  
New York: Wiley 1959, 14.A., S. 20-22
- 19) Ders.: ebd., S. 99 f
- 20) J.Russow: Dissertation, Heidelberg 1965
- 21) INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY, KYNOCH  
PRESS, Birmingham, England 1, 1969,  
3.A., S. 21
- 22) G.Engert: Dissertation, München 1971, S. 149
- 23) K.Susa and H.Steinfink:  
Inorganic Chemistry 10/8, 1971, 1754

7. Anhang

7.1. Tabellen (A 1c, A 10, A 16, A 17, A 17a, A 46, A 53)

Tab. A 1c: Intensitäten der Reflexe der Debye-Scherrer  
Aufnahme von  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$

| Nr. | hkl     | I    |
|-----|---------|------|
| 1   | 111     | 0,5  |
| 2   | 200     | 0,5  |
| 3   | 220     | 0,5  |
| 4   | 311     | 10   |
| 5   | 222     | 20   |
| 6   | 400     | 0,5  |
| 7   | 331     | 3    |
| 8   | 420     | 0,5  |
| 9   | 422     | 10   |
| 10  | 511/333 | 25   |
| 11  | 440     | 17,5 |
| 12  | 531     | 5    |
| 13  | 600/442 | 2    |
| 14  | 620     | 3    |
| 15  | 533     | 4    |
| 16  | 622     | 5    |
| 17  | 444     | 0,5  |
| 18  | 711/551 | 1    |
| 19  | 640     | 0,5  |
| 20  | 642     | 0,5  |
| 21  | 731/553 | 7,5  |
| 22  | 800     | 0,5  |
| 23  | 733     | 0,5  |
| 24  | 820/644 | 0,5  |
| 25  | 822/660 | 3    |
| 26  | 751/555 | 3,5  |
| 27  | 662     | 5    |
| 28  | 840     | 0,5  |
| 29  | 911/753 | 3,5  |
| 30  | 842     | 0,5  |
| 31  | 664     | 0,5  |
| 32  | 931     | 5    |
| 33  | 844     | 6    |

Tab. A 10: Reflexe und ihre Intensitäten der Weissenbergaufnahme von  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$

| Nr. | hkl  | I <sub>gem.</sub> | Nr. | hkl  | I <sub>gem.</sub> | Nr. | hkl  | I <sub>gem.</sub> |
|-----|------|-------------------|-----|------|-------------------|-----|------|-------------------|
| 1   | 440  | 45                | 34  | 995  | 10,5              | 67  | 553  | 7                 |
| 2   | 662  | 6                 | 35  | 888  | 33                | 68  | 664  | 5                 |
| 3   | 660  | 9                 | 36  | 779  | 10,5              | 69  | 662  | 17                |
| 4   | 662  | 23,5              | 37  | 6610 | 26,25             | 70  | 331  | 5                 |
| 5   | 553  | 10                | 38  | 5511 | 8,5               | 71  | 331  | 5                 |
| 6   | 331  | 9                 | 39  | 4412 | 14,25             | 72  | 773  | 3                 |
| 7   | 442  | 5                 | 40  | II3  | 12                | 73  | 440  | 42,5              |
| 8   | 222  | 41,75             | 41  | II7  | 10,5              | 74  | 331  | 9,5               |
| 9   | 333  | 35                | 42  | II9  | 4,5               | 75  | 660  | 13                |
| 10  | 224  | 40                | 43  | 4410 | 2                 | 76  | 880  | 17                |
| 11  | 113  | 46,25             | 44  | 1200 | 4                 | 77  | 991  | 4                 |
| 12  | 115  | 70                | 45  | 3311 | 2                 | 78  | 993  | 9                 |
| 13  | 335  | 16,50             | 46  | 3313 | 2,75              | 79  | 995  | 9                 |
| 14  | 555  | 17                | 47  | 1111 | 5                 | 80  | 662  | 30                |
| 15  | 664  | 6                 | 48  | II11 | 4                 | 81  | 442  | 5,5               |
| 16  | 773  | 4                 | 49  | 2210 | 13                | 82  | 553  | 15                |
| 17  | 880  | 5,25              | 50  | 119  | 9                 | 83  | 339  | 3                 |
| 18  | 666  | 14                | 51  | 559  | 3                 | 84  | 668  | 2                 |
| 19  | 775  | 4,5               | 52  | 228  | 7,5               | 85  | 337  | 2                 |
| 20  | 448  | 42,5              | 53  | 226  | 14                | 86  | 997  | 4,5               |
| 21  | 557  | 4                 | 54  | 224  | 15,5              | 87  | 882  | 1                 |
| 22  | 337  | 6,5               | 55  | 335  | 8                 | 88  | 771  | 2                 |
| 23  | 226  | 35                | 56  | 222  | 29                | 89  | 442  | 2                 |
| 24  | 444  | 3,5               | 57  | 333  | 32                | 90  | 771  | 2,5               |
| 25  | 117  | 23                | 58  | 444  | 4                 | 91  | 557  | 2                 |
| 26  | 228  | 17,5              | 59  | 555  | 10,5              | 92  | 991  | 2                 |
| 27  | 800  | 38,75             | 60  | 448  | 27                | 93  | 222  | 90                |
| 28  | 600  | 29                | 61  | 666  | 8                 | 94  | 333  | 75                |
| 29  | II5  | 38,75             | 62  | 6610 | 9,75              | 95  | 1113 | 1                 |
| 30  | 2210 | 27                | 63  | 777  | 5,75              | 96  | 0014 | 1                 |
| 31  | 777  | 5,5               | 64  | 779  | 5,5               | 97  | 2214 | 1                 |
| 32  | 884  | 4                 | 65  | 775  | 3,5               | 98  | 888  | 21                |
| 33  | 993  | 6                 | 66  | 884  | 4                 |     |      |                   |

Tabelle A 16: Verfeinerung der Achsen von  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  an Hand eines Guinierpulverdiagramms

| D (/OBS/) | H   | K  | L  | D (BER/) |
|-----------|-----|----|----|----------|
| 6.68934   | +1  | +1 | +1 | 6.67610  |
| 4.09317   | +2  | +2 | +0 | 4.08826  |
| 3.49087   | +3  | +1 | +1 | 3.48648  |
| 3.34010   | +2  | +2 | +2 | 3.33805  |
| 2.65472   | +3  | +3 | +1 | 2.65281  |
| 2.58580   | +4  | +2 | +0 | 2.58564  |
| 2.36104   | +4  | +2 | +2 | 2.36036  |
| 2.22645   | +3  | +3 | +3 | 2.22537  |
| 2.04441   | +4  | +4 | +0 | 2.04413  |
| 1.95521   | +5  | +3 | +1 | 1.95456  |
| 1.92725   | +4  | +4 | +2 | 1.92722  |
| 1.82794   | +6  | +2 | +0 | 1.82633  |
| 1.76310   | +5  | +3 | +3 | 1.76339  |
| 1.74344   | +6  | +2 | +2 | 1.74324  |
| 1.61830   | +7  | +1 | +1 | 1.61919  |
| 1.50584   | +5  | +5 | +3 | 1.50542  |
| 1.44518   | +8  | +0 | +0 | 1.44542  |
| 1.36235   | +8  | +2 | +2 | 1.36275  |
| 1.33513   | +7  | +5 | +1 | 1.33522  |
| 1.32621   | +6  | +6 | +2 | 1.32641  |
| 1.29344   | +8  | +4 | +0 | 1.29282  |
| 1.26982   | +7  | +5 | +3 | 1.26924  |
| 1.26199   | +8  | +4 | +2 | 1.26166  |
| 1.23234   | +6  | +6 | +4 | 1.23266  |
| 1.21185   | +9  | +3 | +1 | 1.21217  |
| 1.18006   | +8  | +4 | +4 | 1.18018  |
| 1.16230   | +7  | +5 | +5 | 1.16216  |
| 1.13409   | +8  | +6 | +2 | 1.13388  |
| 1.11804   | +7  | +7 | +3 | 1.11787  |
| 1.11272   | +6  | +6 | +6 | 1.11268  |
| 1.07829   | +9  | +5 | +3 | 1.07829  |
| 1.05556   | +10 | +4 | +2 | 1.05558  |
| 1.04267   | +7  | +7 | +5 | 1.04263  |
| 1.02217   | +8  | +8 | +0 | 1.02207  |
| 1.01038   | +9  | +5 | +5 | 1.01029  |
| 0.99182   | +8  | +6 | +6 | 0.99155  |
| 0.98079   | +9  | +7 | +3 | 0.98079  |
| 0.97739   | +10 | +6 | +2 | 0.97728  |
| 0.96366   | +8  | +8 | +4 | 0.96361  |
| 0.95358   | +11 | +5 | +1 | 0.95373  |
| 0.92883   | +9  | +7 | +5 | 0.92879  |
| 0.91415   | +12 | +4 | +0 | 0.91416  |
| 0.90570   | +9  | +9 | +1 | 0.90571  |
| 0.88427   | +13 | +1 | +1 | 0.88427  |
| 0.88192   | +10 | +6 | +6 | 0.88170  |
| 0.87166   | +12 | +4 | +4 | 0.87162  |
| 0.86430   | +9  | +7 | +7 | 0.86429  |
| 0.84550   | +13 | +3 | +3 | 0.84560  |
| 0.83450   | +8  | +8 | +8 | 0.83451  |
| 0.82805   | +13 | +5 | +1 | 0.82807  |
| 0.81150   | +13 | +5 | +3 | 0.81159  |
| 0.80954   | +14 | +2 | +2 | 0.80960  |

Tabelle A 17: Winkel zwischen niedrigindizierten Netzebenen (HKL) und (hkl) im kubischen Kristallsystem

| HKL | hkl | Winkel |       |       |       |       |       |       |  |
|-----|-----|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| 100 | 100 | 0      | 90    |       |       |       |       |       |  |
|     | 110 | 45     | 90    |       |       |       |       |       |  |
|     | 111 | 54,73  |       |       |       |       |       |       |  |
|     | 210 | 26,57  | 63,43 | 90    |       |       |       |       |  |
|     | 211 | 35,27  | 65,90 |       |       |       |       |       |  |
|     | 221 | 48,19  | 70,53 |       |       |       |       |       |  |
|     | 310 | 18,44  | 71,56 | 90    |       |       |       |       |  |
|     | 311 | 25,24  | 72,45 |       |       |       |       |       |  |
|     | 320 | 33,69  | 56,31 | 90    |       |       |       |       |  |
| 110 | 110 | 0      | 60    | 90    |       |       |       |       |  |
|     | 111 | 35,27  | 90    |       |       |       |       |       |  |
|     | 210 | 18,44  | 50,77 | 71,56 |       |       |       |       |  |
|     | 211 | 30     | 54,73 | 73,22 | 90    |       |       |       |  |
|     | 221 | 19,47  | 45    | 76,37 | 90    |       |       |       |  |
|     | 310 | 26,57  | 47,87 | 63,43 | 77,08 |       |       |       |  |
|     | 311 | 31,48  | 64,76 | 90    |       |       |       |       |  |
|     | 320 | 11,31  | 53,96 | 66,91 | 78,69 |       |       |       |  |
| 111 | 111 | 0      | 70,53 |       |       |       |       |       |  |
|     | 210 | 39,23  | 75,04 |       |       |       |       |       |  |
|     | 211 | 19,47  | 61,87 | 90    |       |       |       |       |  |
|     | 221 | 15,81  | 54,73 | 78,90 |       |       |       |       |  |
|     | 310 | 43,10  | 68,58 |       |       |       |       |       |  |
|     | 311 | 29,50  | 58,52 | 79,98 |       |       |       |       |  |
|     | 320 | 36,81  | 80,79 |       |       |       |       |       |  |
| 210 | 210 | 0      | 36,87 | 53,13 | 66,42 | 78,46 | 90    |       |  |
|     | 211 | 24,09  | 43,09 | 56,79 | 79,48 | 90    |       |       |  |
|     | 221 | 26,57  | 41,81 | 53,40 | 63,43 | 72,65 | 90    |       |  |
|     | 310 | 8,13   | 31,95 | 45    | 64,90 | 73,57 | 81,87 |       |  |
|     | 311 | 19,29  | 47,61 | 66,14 | 82,25 |       |       |       |  |
|     | 320 | 7,12   | 29,75 | 41,91 | 60,25 | 68,15 | 75,64 | 82,88 |  |
|     |     |        |       |       |       |       |       |       |  |
| 211 | 211 | 0      | 33,56 | 48,19 | 60    | 70,53 | 80,41 |       |  |
|     | 221 | 17,72  | 35,26 | 47,12 | 65,90 | 74,21 | 82,18 |       |  |
|     | 310 | 25,35  | 49,80 | 58,91 | 75,04 | 82,59 |       |       |  |
|     | 311 | 10,02  | 42,39 | 60,50 | 75,75 | 90    |       |       |  |
|     | 320 | 25,07  | 37,57 | 55,52 | 63,07 | 83,50 |       |       |  |
| 221 | 221 | 0      | 27,27 | 38,94 | 63,61 | 83,62 | 90    |       |  |
|     | 310 | 32,51  | 42,45 | 58,19 | 65,06 | 83,95 |       |       |  |
|     | 311 | 25,24  | 45,29 | 59,83 | 72,45 | 84,23 |       |       |  |
|     | 320 | 22,41  | 42,30 | 49,67 | 68,30 | 79,34 | 84,70 |       |  |
| 310 | 310 | 0      | 25,84 | 36,87 | 53,13 | 72,54 | 84,26 | 90    |  |
|     | 311 | 17,55  | 40,29 | 55,10 | 67,58 | 79,01 | 90    |       |  |
|     | 320 | 15,25  | 37,87 | 52,13 | 58,25 | 74,75 | 79,90 |       |  |
| 311 | 311 | 0      | 35,10 | 50,48 | 62,97 | 84,78 |       |       |  |
|     | 320 | 23,09  | 41,18 | 54,17 | 65,28 | 75,47 | 85,20 |       |  |
| 320 | 320 | 0      | 22,62 | 46,19 | 62,51 | 67,38 | 72,08 | 90    |  |

Tab. A 17a: Indizes und integrierte Intensitäten der kubischen (hk0)-Präzessionsaufnahme von  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  des 1.Quadranten

| Nr. | hkl  | $I_{\text{gem.}}$ | Nr. | hkl   | $I_{\text{gem.}}$ |
|-----|------|-------------------|-----|-------|-------------------|
| 1   | 600  | 55                | 13  | 260   | 37,5              |
| 2   | 800  | 75                | 14  | 660   | 50                |
| 3   | 1200 | 10                | 15  | 1060  | 12                |
| 4   | 1600 | 30                | 16  | 480   | 22                |
| 5   | 220  | 12                | 17  | 880   | 55                |
| 6   | 620  | 32,5              | 18  | 1280  | 10                |
| 7   | 1020 | 12                | 19  | 2100  | 11                |
| 8   | 1220 | 2                 | 20  | 6100  | 10                |
| 9   | 1420 | 3                 | 21  | 10100 | 3                 |
| 10  | 440  | 200               | 22  | 4120  | 37,5              |
| 11  | 840  | 22                | 23  | 8120  | 9                 |
| 12  | 1240 | 37,5              | 24  | 4100  | 2                 |

Tab. A 46: Pulveraufnahme der Hochtemperaturphase von  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$

| Nr.   | $\sin^2\gamma_{\text{gem.}}$ | $\sin^2\gamma_{\text{ber.}}$ | $a_0$ (Å)        | hkl             | $I_{\text{gem.}}$ |
|-------|------------------------------|------------------------------|------------------|-----------------|-------------------|
| 1     | 0,0541                       | 0,0534                       | 10,979           | 311             | 22,5              |
| 2     | 0,0590                       | 0,0582                       | 10,979           | 222             | 100               |
| 3     | 0,0928                       | 0,0922                       | 11,021           | 331             | 25                |
| 4     | 0,1168                       | 0,1165                       | 11,043           | 422             | 45                |
| 5     | 0,1313                       | 0,1311                       | 11,048           | 511/333         | 85                |
| 6     | 0,1552                       | 0,1554                       | 11,060           | 440             | 110               |
| 7     | 0,1696                       | 0,1699                       | 11,064           | 531             | 25                |
| 8     | 0,1743                       | 0,1748                       | 11,051           | 600/442         | 17,5              |
| 9     | 0,1938                       | 0,1942                       | 11,065           | 620             | 20                |
| 10    | 0,2118                       | 0,2136                       | 11,101           | 622             | 20                |
| 11    | 0,2075                       | 0,2088                       | 11,087           | 533             | 7,5               |
| 12    | 0,2461                       | 0,2476                       | 11,088           | 711/551         | 12,5              |
| 13    | 0,2700                       | 0,2720                       | 11,093           | 642             | 10                |
| 14    | 0,2849                       | 0,2865                       | 11,084           | 731/553         | 7,5               |
| 15    | 0,3092                       | 0,3107                       | 11,081           | 800             | 7,5               |
| 16    | 0,3465                       | 0,3496                       | 11,103           | 822/660         | 10                |
| 17/18 | 0,3657                       | 0,3641                       | 11,030<br>11,103 | 751/555,<br>662 | 12,5              |
| 19    | 0,3984                       | 0,4030                       | 11,118           | 911/753         | 12,5              |
| 20    | 0,4611                       | 0,4661                       | 11,113           | 844             | 15                |
| 21    | 0,4230                       | 0,4273                       | 11,109           | 664             | 4                 |
| 22    | 0,4375                       | 0,4418                       | 11,108           | 931             | 10                |

Die beiden Linien 17 und 18 fallen zusammen und ergeben eine breite Linie.

Tabelle A 53: Indizierte Reflexe der Guinieraufnahme der  
Niedertemperaturphase von  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$

| D (/OBS/) | H  | K  | L  | D (/BER/) |
|-----------|----|----|----|-----------|
| 6.43992   | +2 | +0 | +1 | 6.43319   |
| 6.38970   | +0 | +2 | +1 | 6.38447   |
| 4.97390   | +2 | +2 | +1 | 4.96872   |
| 3.91508   | +0 | +4 | +0 | 3.91122   |
| 3.68388   | +0 | +0 | +3 | 3.68317   |
| 3.53146   | +4 | +2 | +0 | 3.53043   |
| 3.50662   | +2 | +4 | +0 | 3.50625   |
| 3.36400   | +4 | +2 | +1 | 3.36295   |
| 3.33960   | +2 | +0 | +3 | 3.33914   |
| 3.33175   | +0 | +2 | +3 | 3.33227   |
| 3.21498   | +4 | +0 | +2 | 3.21659   |
| 3.19157   | +0 | +4 | +2 | 3.19224   |
| 3.07056   | +2 | +2 | +3 | 3.07105   |
| 2.97406   | +4 | +2 | +2 | 2.97490   |
| 2.69717   | +4 | +4 | +1 | 2.69730   |
| 2.68065   | +1 | +1 | +4 | 2.68098   |
| 2.60497   | +0 | +2 | +4 | 2.60474   |
| 2.56572   | +6 | +0 | +1 | 2.56545   |
| 2.54884   | +4 | +2 | +3 | 2.54868   |
| 2.53822   | +0 | +6 | +1 | 2.53777   |
| 2.49989   | +6 | +2 | +0 | 2.49928   |
| 2.48343   | +4 | +4 | +2 | 2.48436   |
| 2.48812   | +6 | +2 | +1 | 2.43770   |
| 2.35817   | +0 | +6 | +2 | 2.35804   |
| 2.27677   | +6 | +2 | +2 | 2.27711   |
| 2.26520   | +4 | +0 | +4 | 2.26492   |
| 2.25939   | +2 | +6 | +2 | 2.25983   |
| 2.21980   | +4 | +4 | +3 | 2.21963   |
| 2.18718   | +6 | +4 | +0 | 2.18677   |
| 2.17601   | +4 | +2 | +4 | 2.17556   |
| 2.14469   | +6 | +0 | +3 | 2.14440   |
| 2.13566   | +4 | +6 | +1 | 2.13608   |
| 2.12676   | +0 | +2 | +5 | 2.12667   |
| 2.06788   | +6 | +2 | +3 | 2.06810   |
| 2.05327   | +1 | +5 | +4 | 2.05333   |
| 2.03288   | +6 | +4 | +2 | 2.03328   |
| 1.07821   | +8 | +0 | +0 | 1.97814   |
| 1.95936   | +4 | +4 | +4 | 1.96000   |
| 1.87928   | +6 | +4 | +3 | 1.88033   |
| 1.87120   | +2 | +8 | +1 | 1.87107   |
| 1.85372   | +6 | +2 | +4 | 1.85331   |
| 1.84178   | +0 | +0 | +6 | 1.84159   |

### Lebenslauf

Am 27. Februar 1944 wurde ich, Karlheinz Rudolf Petzel, Sohn des Verwaltungsangestellten Rudolf Petzel und dessen Ehefrau Margarete, geb. Schinzel, in Troppau geboren.

Von 1950 - 1952 besuchte ich die Volksschule in Heilig Kreuz und von 1952 - 1957 die Volksschule in Trostberg. 1957 wechselte ich in die Mittelschule in Trostberg über und nach deren erfolgreichen Abschluß bestand ich 1960 die Aufnahmeprüfung in die 6. Klasse Oberealschule in Traunstein.

1962 übersiedelten meine Eltern nach München, und ich besuchte die Klenze Oberrealschule, die ich 1964 mit dem Reifezeugnis verließ.

Im Wintersemester 1964/65 begann ich an der Ludwig - Maximilians - Universität mit dem Studium der Chemie. Die Diplomchemiker - Vorprüfung legte ich im Oktober 1967 ab und im März 1970 bestand ich die Diplomchemiker - Hauptprüfung.

Danach begann ich meine Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. A. Weiß, die ich im Mai 1971 fertigstellte.



